

Магнитные и электрические свойства халькопирита $\text{ZnGeAs}_2 : \text{Mn}$

© Л.И. Королева, В.Ю. Павлов, Д.М. Защиринский, С.Ф. Маренкин*, С.А. Варнавский*,
Р. Шимчак**, В. Добровольский**, Л. Киллинский**

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

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

** Институт физики Польской академии наук,
02668 Варшава, Польша

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2007 г.)

При легировании полупроводника ZnGeAs_2 марганцем получены составы со спонтанной намагниченностью и высокими значениями температуры Кюри, достигающими 367 К в составе с 3.5 wt.% Mn. Их магнитные свойства характерны для спиновых стекол (СС) при температурах $T < T_S$ и магнитных полях $H < 11 \text{ kOe}$. В более сильных полях состояние СС заменяется фазой со спонтанной намагниченностью, величина которой в 20–30 раз меньше той, которая была бы при ферромагнитном (ФМ) упорядочении всех ионов Mn. Очевидно, это односвязная ФМ-фаза, в которой расположены области с фрустрированными связями. Фрустрированные области и фаза СС содержат не взаимодействующие ФМ-кластеры, так как в этих областях и фазе СС при низких T наблюдается резкое возрастание намагниченности M , при этом зависимость $M(T)$ описывается функцией Ланжевена. Измерения удельного электросопротивления ρ и эффекта Холла показали, что при $T < 30 \text{ K}$ величина ρ составов с 1.5 и 3.5 wt.% Mn выше, чем при 30 К, что обеспечивает преобладание сверхобмена и осуществление состояния СС. Из-за неравномерного распределения ионов Mn в фазе СС имеются изолированные ФМ-кластеры, ферромагнетизм в которых осуществляется обменом через носители заряда. С дальнейшим ростом T происходит более быстрое возрастание подвижности, чем падение концентрации, что обеспечивает усиление обмена через носители заряда и рост размеров ФМ-кластеров, которые при $T = T_S$ приходят в соприкосновение. Происходит переход от многосвязной ФМ-фазы к односвязной ФМ-фазе, внутри которой располагаются микрообласти с фрустрированными связями.

PACS: 75.50.Pp, 75.50.Lk, 72.25.-b

Начиная с 90-х годов активно развивается новое направление физики твердого тела, связанное с возможностью переноса ориентированного спина электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник [1,2]. Прикладное направление этих исследований получило название спинтроники. Эти исследования важны для создания одноэлектронных логических структур и спин-информационных систем для информатики (в данном случае спиновой информатики, в которой информационной ячейкой памяти служит спин электрона: один спин — один бит информации [3]). В твердотельной электронике спиновый токоперенос открывает новую возможность управления магнитным полем характеристиками различных устройств — диодов, триодов и т.д., т.е. появляется дополнительная степень свободы. Использование в качестве эмиттеров поляризованных спинов ферромагнитных (ФМ) металлов дает степень спиновой поляризации не более 10%. Значительно более высокая степень поляризации (до 100%) была получена в структурах полупроводник–EuO и полупроводник–халькогенидные шпинели, но при криогенных температурах, что неудобно для практических приложений. Кроме того, в этом случае возникает технологическая проблема создания хорошего электрического контакта между ферромагнетиком и полупроводником.

Получить хороший электрический контакт и высокую степень поляризации по спину тока можно, создав ФМ-полупроводник с температурой Кюри выше комнатной путем легирования примесями с неполностью заполненными $3d$ -оболочками. Именно поэтому внимание исследователей сосредоточилось на создании ФМ-полупроводника путем легирования марганцем широко используемых в микроэлектронике полупроводников, в первую очередь соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Наиболее изученным представителем этого класса материалов является $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, в котором был обнаружен ферромагнетизм с температурой Кюри T_C , не превышающей 170 К [4,5].

Недавно высокотемпературный ферромагнетизм был обнаружен в халькопиритах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$, легированных Mn. Это были соединения $\text{CdGeP}_2 : \text{Mn}$ [6], $\text{ZnGeP}_2 : \text{Mn}$ [7] и $\text{ZnSnAs}_2 : \text{Mn}$ [8], в которых точка Кюри достигала 350 К. В нашей работе [9] описано соединение $\text{CdGeAs}_2 : \text{Mn}$, в котором температура Кюри T_C была еще выше — 355 К.

Тройные полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ известны давно. Эти соединения являются кристаллохимическим и электронным аналогом полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Интерес к ним возник после того, как в них были обнаружены уникальные нелинейные оптические свойства: высокие значения нелинейной поляризуемости и двулучепре-

ломления, что позволяет использовать их для параметрического преобразования частоты лазерного излучения среднего ИК-диапазона. Для этой цели наиболее перспективными являются высокочистые кристаллы $CdGeP_2$, $CdGeAs_2$ и $ZnGeP_2$. Основные особенности, характеризующие соединения $A^{III}B^V$, сохраняются и у соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$, а именно преимущественно ковалентный тип связи; малые эффективные массы носителей заряда, относительно высокие подвижности электронов и дырок; сохранение абсолютных минимумов и максимумов зоны проводимости и валентной зоны в центре зоны Бриллюэна.

В нашей работе получены и исследованы новые соединения $ZnGeAs_2 : Mn$, температура Кюри которых достигает 367 К — рекордной величины для соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$. Рассматриваемое в нашей работе соединение $ZnGeAs_2$ обладает следующими характеристиками: ширина запрещенной зоны 0.85 eV; значения подвижности $\sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (для дырок с концентрациями $10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$); эффективная масса дырок 0.4–0.74. Таким образом, соединения $A^{II}B^{IV}C_2^V : Mn$ являются перспективными материалами спинтроники.

1. Техника эксперимента

В данной работе изучены намагниченность, электросопротивление ρ , магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ и эффект Холла поликристаллических образцов $ZnGeAs_2 : Mn$ с содержанием Mn от 1.5 до 3.5 wt.%. Намагниченность измерялась с помощью СКВИД-магнитометра. Для измерения ρ и $\Delta\rho/\rho$ использовался четырехзондовый метод. Эффект Холла измерялся стандартным методом на постоянном токе. Контакты к образцам были сделаны с помощью токопроводящего клея.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Образцы $ZnGeAs_2$ были получены непосредственным сплавлением высокочистых порошков $ZnAs_2$ и Ge, взятых в стехиометрическом соотношении. Mn вводили согласно гипотетическому разрезу $ZnGeAs_2 - MnGeAs_2$. Для увеличения растворимости Mn скорость охлаждения от 900°C выбиралась не ниже чем 5–10 K/s. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы с содержанием Mn 1.5, 3 и 3.5 wt.% были однофазны и идентифицировались как $ZnGeAs_2$. Сравнение параметров кристаллической решетки показало, что с ростом содержания Mn объем элементарной ячейки уменьшается, что, по-видимому, указывает на образование твердых растворов путем замещения Zn на Mn. Содержание компонентов контролировалось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Изучение распределения элементов по длине образцов показывает, что соотношение

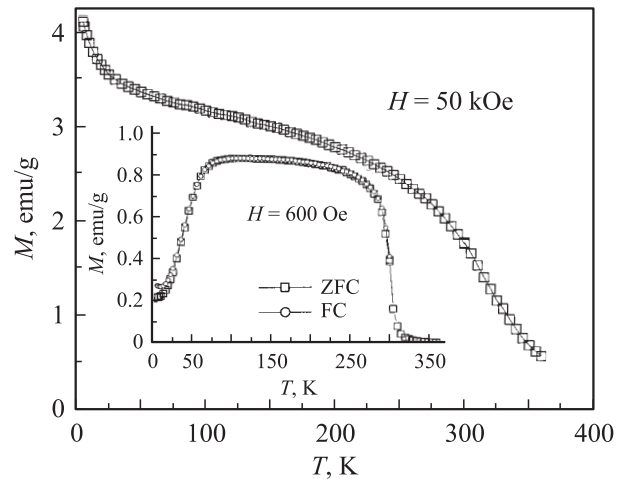


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности M состава $ZnGeAs_2$ с 3.5 wt.% Mn, измеренная в магнитном поле 50 kOe и в поле 0.6 kOe (на вставке). ZFC-кривая — образец охлаждался в отсутствие магнитного поля от температуры 400 до 5 K и затем при нагревании измерялась его намагниченность; FC-кривая — образец охлаждался в магнитном поле 0.6 kOe от 400 до 5 K, при этом измерялась его намагниченность.

$Zn:Ge:As = 1:1:2$. Mn распределялся по длине образца равномерно в пределах ошибки обнаружения.

На рис. 1 показана температурная зависимость намагниченности $M(T)$ состава с 3.5 wt.% Mn в магнитном поле $H = 50 \text{ kOe}$. Как видно, кривая $M(T)$ при $T > 60 \text{ K}$ характерна для ферромагнетика. Однако при $T < 60 \text{ K}$ наблюдается резкое возрастание намагниченности с понижением температуры, которое может быть интерпретировано как дополнительный вклад от суперпарамагнитной фазы. На вставке к рис. 1 показана зависимость $M(T)$ в слабом магнитном поле 600 Oe. Видно резкое различие кривых $M(T)$, измеренных в сильном (50 kOe) и слабом (0.6 kOe) полях. В слабом поле при понижении температуры ниже $T_S = 86 \text{ K}$ наблюдается резкое падение намагниченности, при этом величина M уменьшается в 4.5 раза. При $T_k \sim 10 \text{ K}$ это падение прекращается, и в районе T_k существует разница между намагниченностями образца, охлажденного от $T > T_C$ в этом слабом магнитном поле (FC-кривая) и охлажденного без поля (ZFC-кривая). На FC-кривой виден подъем при дальнейшем понижении температуры. На рис. 2 приведены кривые $M(T)$ в области температур, включающих T_S , измеренные в магнитных полях 3, 6, 8, 9 и 11 kOe. Как видно из этого рисунка с увеличением H падение намагниченности при $T = T_S$ становится менее резким и при 11 kOe пропадает, а сама величина T_S смещается к более низким температурам. Так, при увеличении поля от 600 Oe до 9 kOe величина T_S уменьшается от 86 до 49 K. В то же время подъем на кривых $M(T)$ при $T < T_k$ проявляется все сильнее с ростом H . На рис. 3 приводятся петли гистерезиса FC- и ZFC-образца при 5 K. Видно смещение петель FC-образца по оси H .

Подобное поведение намагниченности наблюдалось у других исследованных составов этой системы, при этом описанные выше особенности становились менее выраженными с уменьшением содержания марганца.

Описанное поведение намагниченности указывает на то, что при $T = T_S$ происходит переход от состояния со

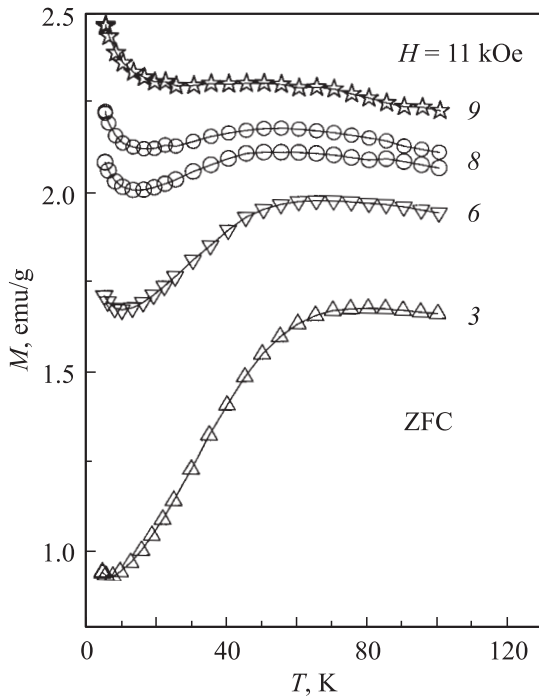


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности M состава ZnGeAs_2 с 3.5 wt.% Mn, измеренная в разных магнитных полях в температурном интервале от 5 до 100 К. Каждая кривая измерялась после охлаждения образца до 5 К в отсутствие магнитного поля.

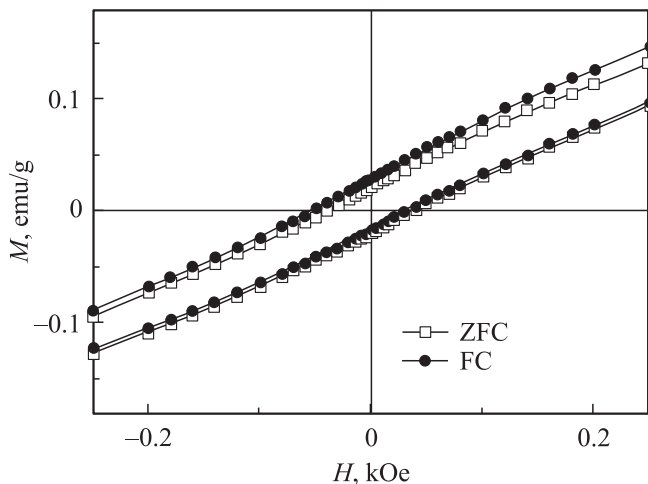


Рис. 3. Центральная часть петли гистерезиса образца ZnGeAs_2 с 3.5 wt.% Mn, измеренной при 5 К в магнитном поле от +0.6 до -0.6 кОе. Видно смещение петли по оси H для образца, охлажденного до 5 К в магнитном поле 0.6 кОе, в то время как для образца, охлажденного в отсутствие поля, она симметрична.

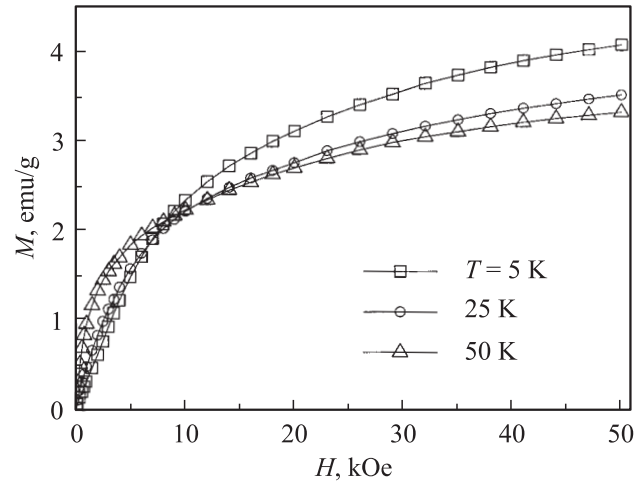


Рис. 4. Изотермы намагниченности образца ZnGeAs_2 с 3.5 wt.% Mn, измеренные при различных температурах. Каждая кривая измерялась после охлаждения образца до 5 К в отсутствие магнитного поля.

спонтанной намагниченностью к состоянию спинового стекла (СС), т.е. наблюдается возвратное к состоянию СС поведение. Это СС содержит невзаимодействующие магнитные кластеры, так как зависимость $M(T)$ при $T < T_k$ подчиняется функции Ланжевена. Переход при $T = T_S$ не может быть переходом ферромагнетик-антиферромагнетик, так как он исчезает в относительно слабом поле, а сама величина T_S зависит от магнитного поля. Кроме того, как видно из рис. 4, зависимость $M(H)$ при $T < T_S$ нелинейна вплоть до максимальных полей 50 кОе; если бы при $T < T_S$ имел место антиферромагнетизм, то эта зависимость была бы линейной.

Интересно также выяснить, что представляет собой фаза со спонтанной намагниченностью при $T < T_S$. В цитированных выше работах [4–9] фаза со спонтанной намагниченностью в разбавленных магнитных полупроводниках типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$ и $A^{III}B^V$, легированных Mn, называлась „ферромагнитной“, несмотря на то что экспериментально определенный в них магнитный момент на ион Mn при гелиевых температурах был много ниже предельного значения $5\mu_B$. В составе ZnGeAs_2 с 3.5 wt.% Mn, магнитные свойства которого описаны выше, величина магнитного момента на ион Mn (μ_s) оказалась равной $\sim 1\mu_B$. Она была определена из намагниченности M_S , полученной путем экстраполяции почти прямолинейной части кривой $M(T)$, измеренной в поле 50 кОе, до пересечения с осью M . Эта величина μ_s в 4–5 раз меньше магнитных моментов ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} , вследствие чего можно предположить, что большая часть объема „ферромагнитной“ фазы занята областями с фрустрированными связями. Примерно такие же значения μ_s были получены для других составов рассматриваемой системы. Из указанного выше можно сделать вывод, что вплоть до максимальных полей измерения (50 кОе) поведение намагниченности имеет сложный характер. При $T < T_S$ и $H \leq 9$ кОе

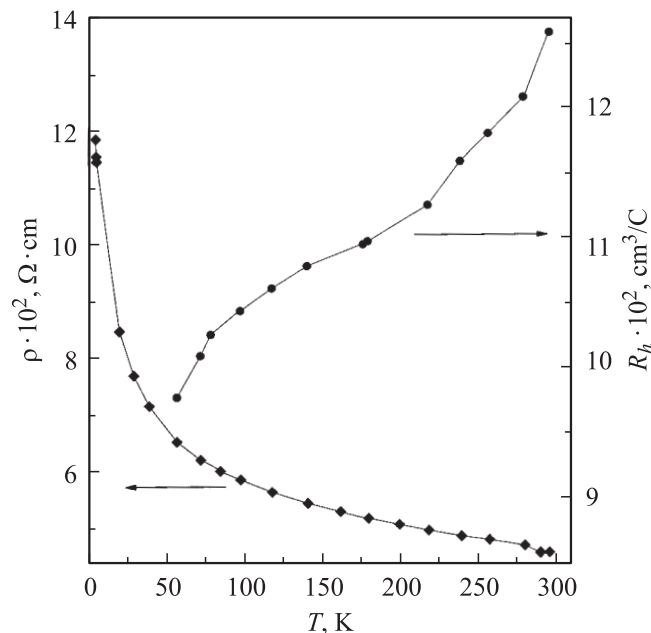


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ и нормального коэффициента Холла R_H состава $ZnGeAs_2$ с 1.5 wt.% Mn.

имеет место состояние СС; в более сильных магнитных полях оно заменяется односвязной ФМ-фазой, в которой расположены области с фрустрированными связями. Фрустрированные области содержат не взаимодействующие суперпарамагнитные кластеры. Очевидно, понятие температуры Кюри такой системы весьма условно: это температура Кюри односвязной ФМ-фазы. Ее определение невозможно методом термодинамических коэффициентов Белова–Арротта из-за магнитной неоднородности системы. Неправомерно определение T_C и по намагниченности в слабых магнитных полях, так как эта намагниченность обусловлена размагничивающим фактором. Размагничивающий фактор односвязной ФМ-фазы зависит от ее конфигурации, которая меняется с температурой. Поэтому в качестве температуры Кюри была взята температура, полученная путем экстраполяции наиболее крутой части кривой $M(T)$, измеренной в максимальном поле (50 кОе), до ее пересечения с осью температур. Температура Кюри оказалась равной 367 К. Это самая высокая температура Кюри в системах $A^{II}B^{IV}C_2^V : Mn$. Тем самым были подтверждены выводы теоретической работы [10] о том, что температуры Кюри Zn-содержащих халькопиритов выше, чем соответствующих Cd-содержащих.

Наблюдалась линейная зависимость электрического поля Холла рассматриваемых образцов от магнитного поля, что указывает на отсутствие аномального эффекта Холла. Измерения удельной электропроводности и эффекта Холла показали, что все образцы обладают дырочным типом проводимости с концентрацией дырок $p \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и подвижностью от 0.25 до $2.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. На рис. 5,6 проводит-

ся температурная зависимость удельного электросопротивления ρ , нормального коэффициента Холла R_H и подвижности. Видно, что у состава с 1.5 wt.% Mn зависимость $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер, однако зависимость $\rho(T)$ — металлический, при этом величина p меняется очень мало: от $6.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 50 \text{ K}$ до $5.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при 300 К. Подвижность возрастает быстрее: от $1.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при 20 К до $2.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при 300 К. У состава с 3.5 wt.% Mn зависимость $\rho(T)$ имеет минимум при $T \sim 30 \text{ K}$ и подвижность возрастает на порядок в области $10 \leq T \leq 300 \text{ K}$, тогда как p изменяется от $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ при 50 К до $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ при 300 К. Магнитосопротивление мало: оно не превышает 4% при $H = 8 \text{ kOe}$.

Происхождение ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках было исследовано при вычислении электронной структуры из первых принципов [11,12]. В этих работах утверждалось, что эффективное обменное взаимодействие в них определяется в основном конкуренцией между двойным обменом и сверхобменными взаимодействиями. Известно, что полупроводники со структурой халькопирита стабилизируются некоторыми внутренними дефектами, являющимися источником дырок, которые образуют стабильные комплексы с Mn [13]. Следует заметить, что при двойном обмене происходит переход носителей заряда между разноразмерными ионами, в данном случае между ионами Mn^{2+} и Mn^{3+} . Как было показано выше, в рассматриваемой системе Mn замещает Zn, вследствие чего такими комплексами являются (Zn, V_C, Mn) , где V_C — вакансии. При этом неизвестно, как вакансии влияют на распределение ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} . Поэтому далее мы заменяем

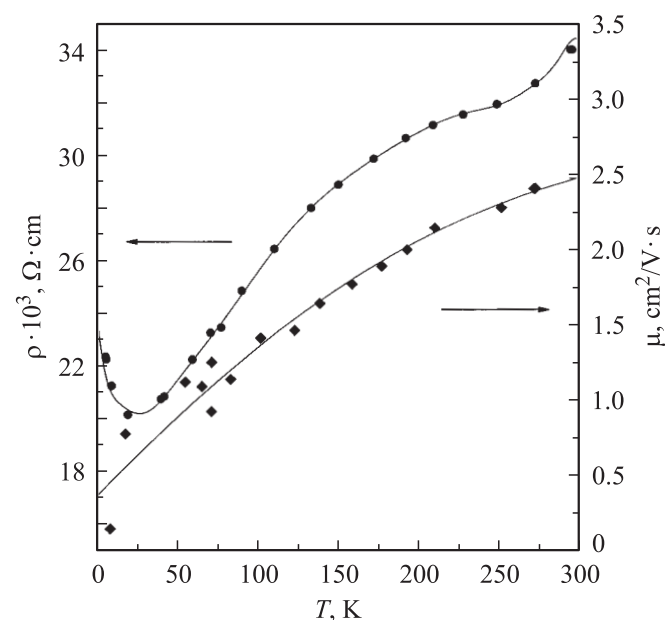


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ и подвижности дырок состава $ZnGeAs_2$ с 3.5 wt.% Mn.

термин „двойной обмен“ на более широкое понятие „обмен через носители тока“. Как видно из рис. 5 и 6, при $T < 30$ К удельное электросопротивление составов с 1.5 и 3.5 wt.% выше, чем при 30 К, что, по-видимому, обеспечивает преобладание сверхобмена. Как показано в [14], в этом случае основным состоянием является состояние СС. С дальнейшим ростом температуры происходит более быстрое возрастание подвижности, чем небольшое падение концентрации, что обеспечивает преобладание обмена через носители заряда, и происходит переход от спин-стеклообразного к ФМ-состоянию. Возможен и другой сценарий, основанный на близости энергий сверхобмена и обмена через носители заряда, который не противоречит наблюдаемым магнитным и транспортным свойствам. Так как при растворении в ZnGeAs_2 ионы Mn располагаются случайно, при низких температурах в матрице, состоящей из СС, возможны ФМ-кластеры, ферромагнетизм в которых обеспечен преобладанием энергии обмена через носители заряда внутри них. С повышением температуры объем этих кластеров растет в основном из-за увеличения подвижности дырок, и при некоторой температуре эти кластеры приходят в соприкосновение. Происходит переход от многосвязной ФМ-фазы, состоящей из изолированных ФМ-кластеров, к односвязной ФМ-фазе, внутри которой располагаются микрообласти с фрустрированными связями.

Список литературы

- [1] H. Ohno. *Science* **281**, 951 (1998).
- [2] G.A. Prinz. *Science* **282**, 1660 (1998).
- [3] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara. *Phys. Rev. B* **57**, R 2037 (1998).
- [4] K.M. Edmonds, K.Y. Wang, R.P. Campion, A.C. Neumann, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4991 (2002).
- [5] K.M. Edmonds, P. Boguslawski, K.Y. Wang, R.P. Campion, S.N. Novikov, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 03 720 (2004).
- [6] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L 949 (2000).
- [7] G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin, K. Sato. *J. Cryst. Growth* **236**, 609 (2002).
- [8] S. Choi, G.-B. Cha, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, S.-Y. Jeong, G.-C. Yi. *Solid State Commun.* **122**, 165 (2002).
- [9] Р.В. Демин, Л.И. Королева, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Т.Г. Аминов, Р. Шимчак, Г. Шимчак, М. Баран. *Письма в ЖТФ* **30**, 81 (2004).
- [10] P.R. Kent, T.C. Schulthess. In: 27th Int. Conf. on Physics of Semiconductors / Eds J. Menendez, Ch.G. Van de Walle (2005). P. 1369.
- [11] H. Akai. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998).
- [12] H. Akai, T. Kamatani, S. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl.) A* **69**, 112 (2000).
- [13] P. Mahadevan, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047 205 (2002).
- [14] Y.-J. Zhao, W.T. Geng, A.J. Freeman, T. Oguchi. *Phys. Rev. B* **63**, R 201 202, (2001).