

# Транспорт, магнитотранспорт и ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках

В.А. Кульбачинский, П.В. Гурин, П.М. Тарасов

Московский государственный университет, кафедра физики низких температур и  
сверхпроводимости, г. Москва, 119992, Россия  
kulb@mig.phys.msu.ru

А.Б. Давыдов

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва, 123182, Россия

Ю.А. Данилов, О.В. Вихрова

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного  
университета, г. Нижний Новгород, 603950, Россия

Статья поступила в редакцию 31 июля 2006 г.

Рассмотрены магнитные свойства, эффект Холла и магнитосопротивление различных разбавленных магнитных полупроводников: структур с квантовой ямой  $In_{1-x}Ga_xAs$ , дельта-легированной Mn; слоев квантовых точек InAs в GaAs, дельта-легированных Mn; ионно-имплантированных Mn и Mg структур GaAs; термоэлектриков  $Bi_2Te_3<Fe>$  и  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ . Исследовано влияние ферромагнетизма, возникающего во всех рассмотренных системах, на транспортные свойства, эффект Холла и возникающее в области низких температур отрицательное магнитосопротивление. В  $Bi_2Te_3<Fe>$  и  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$  изучено влияние магнитной примеси Fe и Cr на коэффициент Зеебека и теплопроводность.

Розглянуто магнітні властивості, ефект Холла і магнітоопір різних розведених магнітних напівпровідників: структур із квантовою ямою  $In_{1-x}Ga_xAs$ , дельта-легованої Mn; шарів квантових точок InAs у GaAs, дельта-легованих Mn; іонно-імплантованих Mn і Mg структур GaAs; термоелектриків  $Bi_2Te_3<Fe>$  і  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ . Досліджено вплив феромагнетизму, що виникає у всіх розглянутих системах, на транспортні властивості, ефект Холла і негативний магнітоопір, що виникає в області низьких температур. У  $Bi_2Te_3<Fe>$  та  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$  вивчено вплив магнітної домішки Fe і Cr на коефіцієнт Зеебека і теплопровідність.

PACS: 71.55.Eq III–V полупроводники;  
72.20.Mv Гальваномагнитные и другие магнитотранспортные эффекты;  
72.25.Dc Спин-поляризованный транспорт в полупроводниках;  
72.80.Ey III–V и II–VI полупроводники.

Ключевые слова: разбавленные магнитные полупроводники, ферромагнетизм, аномальный эффект Холла, колоссальное магнитосопротивление.

## Введение

С наступлением нового века появилась возможность создания спинtronных устройств, что сделало исследования магнитных явлений в полупроводниках, и в первую очередь в разбавленных магнитных полупроводниках, одним из наиболее интенсивно

развивающихся направлений в физике магнитных полупроводников [1–3]. Разбавленными магнитными полупроводниками (РМПП) называют полупроводники, в которых отсутствует прямое обменное взаимодействие магнитных моментов примеси ввиду ее небольшой концентрации. В связи с открытием ферромагнетизма в РМПП  $p$ -типа на основе GaAs и

InAs, легированных Mn, возник устойчивый интерес к исследованию влияния ферромагнетизма в таких системах на транспорт дырок [4,5]. Кроме этого, недавно был обнаружен новый класс РМПП на основе хорошо известных термоэлектриков  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , в которых также наблюдается ферромагнетизм при низких температурах при  $p$ -типе проводимости [6,7], что перспективно для создания нового класса термоэлектрических материалов [8].

## 1. Высокотемпературный ферромагнетизм и аномальный транспорт в структурах с квантовой ямой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , дельта-легированной Mn

### 1.1. Образцы с квантовой ямой

Несмотря на то что имеется большое число работ, посвященных исследованиям РМПП на основе InAs и GaAs, работ по исследованию структур с двумерным каналом проводимости и магнитной примесью совсем немного, например [5,9,10]. Во всех случаях магнитная примесь отделена барьера от двумерного канала проводимости для уменьшения влияния рассеяния на ионизированной примеси на подвижность носителей в канале. Структуры создавались на основе GaAs, а в качестве магнитной примеси использовался Mn, который вводился в структуру в виде дельта-слоя. Установлено, что оптимальная толщина барьера составляет величину порядка 3–5 нм и имеется некая оптимальная концентрация магнитной примеси, при которой наличие ферромагнетизма наиболее сильно проявляется в транспортных свойствах носителей в квантовой яме.

Образцы выращены МОС-гидридной эпитаксией и представляли собой квантовую яму  $\text{In}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{As}$  в GaAs шириной 10 нм. Со стороны буфера произведено дельта-легирование углеродом для создания в яме проводимости  $p$ -типа. Дельта-слой углерода отделен от ямы барьером шириной 10 нм. Дельта-слой Mn создан лазерным испарением мишени и отделялся от квантовой ямы барьером шириной 3 нм. Сверху структуры закрывались покровным слоем GaAs толщиной 50 нм. Буферный слой и барьеры выращены при 600 °C, в то время как осаждение Mn осуществлялось при  $T = 450$  °C. Схематическое изображение структуры приведено на рис. 1.

Наличие оптимальной толщины барьера около 3 нм, скорее всего, связано с конечной толщиной дельта-слоя Mn, что обычно при дельта-легировании. Действительно, первоначальные наши эксперименты, в которых свойства подобных структур изучались в зависимости от толщины барьера, показали, что при достижении его толщины менее 3 нм происходит резкое изменение как энергии актива-

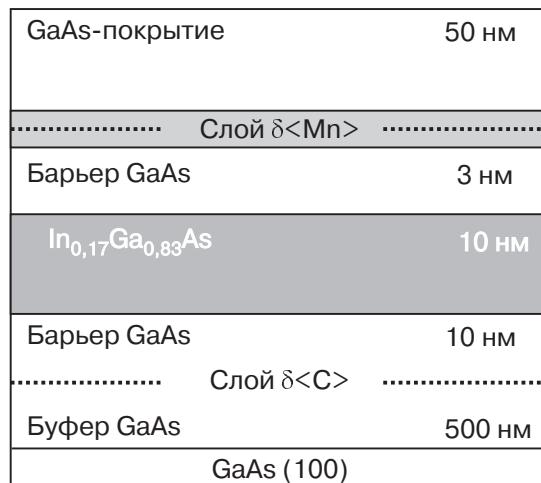


Рис. 1. Схематическое изображение структуры с квантовой ямой  $\text{In}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{As}$ .

ции проводимости, так и спектров фотолюминесценции. С уменьшением толщины барьера до размеров менее 3 нм атомы Mn попадают в объем квантовой ямы, что приводит к изменению энергетической позиции акцепторных уровней, связанных с Mn.

Наличие оптимальной концентрации Mn в дельта-слое связано с тем, что по мере увеличения концентрации Mn начинает вступать в соединение с атомами As, образуя гранулы ферромагнитного металла MnAs. В объемных материалах это происходит при достижении концентрации Mn 5 ат.%. Эти гранулы дают существенный вклад в намагниченность всей структуры, но, при наличии барьера Шоттки на границе гранул, аномальный эффект Холла не наблюдается [11]. Это подтверждается сравнением данных по намагниченности и эффекту Холла, полученных в структурах с различным содержанием Mn в дельта-слое. При количестве осажденного Mn более одного монослоя (ML) намагниченность насыщения составляла величину порядка  $10^{-4}$  ети, в то время как намагниченность структур с содержанием Mn около 0,5 ML и менее оказалась приблизительно на два порядка меньше, но именно в таких структурах наблюдался аномальный эффект. Причем отношение аномального вклада в эффект Холла к нормальному существенно больше в структурах с шириной барьера 3 нм. Заметим также, что в структурах с большей концентрацией Mn подвижность носителей в канале проводимости оказывается меньшей, что связывается с наличием кулоновского флуктуационного потенциала, вызываемого случайнym распределением заряженных ионов Mn, который является акцептором. Некоторые параметры образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры структур: холловские подвижности  $\mu$  и концентрации дырок  $p$ , сопротивление на квадрат  $R_s$  при разных температурах

Структура	Доля Mn, усл. ед.	300 К					
		$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$p$ , 10 <sup>12</sup> см <sup>-2</sup>	$R_s$ , Ом/□	$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$p$ , 10 <sup>12</sup> см <sup>-2</sup>	$R_s$ , Ом/□
415	0	320	1,85	11300	Не измеримо (77 К)	Не измеримо (77 К)	Не измеримо (77 К)
417	2,8	160	6,8	5880	2370 (77 К)	1,4 (77 К)	2320 (77 К)
419	1,0	230	3,4	4070	4600 (4,2 К)	0,35 (4,2 К)	3820 (4,2 К)
420	2,0	170	5,7	5780	1930 (77 К)	1,2 (77 К)	2670 (77 К)
421	4,0	140	7,9	5290	17 (16 К)	0,58 (16 К)	112240 (16 К)

## 1.2. Температурные зависимости сопротивления

Подчеркнем, что проводимость в этих структурах определяется квантовой ямой. Это подтверждается высокими значениями подвижности при азотной температуре, увеличением подвижности при уменьшении температуры и соответствием энергии активации проводимости при не очень больших концентрациях Mn энергии активации его акцепторных состояний (энергия активации с акцепторного уровня Mn в валентную зону GaAs составляет 104 мэВ, а на уровень размерного квантования в яме – 12 мэВ; уровень размерного квантования в напряженной яме  $In_xGa_{1-x}As$  ( $x = 0,17$ ) шириной 10 нм, согласно расчету, отстоит от потолка валентной зоны в GaAs на 91 мэВ).

На рис. 2 представлены температурные зависимости сопротивления на квадрат  $R_s$  исследованных структур.

Прежде всего обращает на себя внимание особенность, связанная с перегибом зависимости сопротивления структуры от температуры  $R(T)$  в области температуры  $\approx 40$  К. Такое поведение уже наблюдалось в разбавленных ферромагнитных полупроводниках и структурах на их основе как в 3D, так и в

2D случаях [5,12], и в ряде работ даже предлагается использовать подобную аномалию температурной зависимости проводимости как метод определения температуры «ферромагнитного перехода» в РМПП [12]. Одно из распространенных объяснений этой аномалии связано с ослаблением рассеяния при установлении ферромагнитного порядка, как это имеет место в случае колоссального магнитосопротивления в мanganитах [13].

Большой интерес представляет немонотонный характер изменения температурной зависимости проводимости при повышении концентрации Mn (см. рис. 2). В отсутствие Mn образец диэлектризуется при температурах ниже 77 К. В образцах с малой концентрацией Mn зависимости сопротивления от температуры характерны для плохого ферромагнитного металла. Однако при дальнейшем относительно небольшом увеличении содержания Mn температурная зависимость сопротивления заметно изменяется, демонстрируя при низких температурах активационный характер поведения. Мы связываем подобное поведение с наличием крупномасштабного флюктуационного потенциала. Дело в том, что Mn в GaAs является не только магнитной примесью, но и акцептором, т.е. заряженной примесью. Последнее обстоятельство при учете неоднородности в распределении ионов Mn по плоскости дельта-легирования приводит к наличию крупномасштабного флюктуационного кулоновского потенциала. Действительно, согласно классическому результату [14], амплитуда флюктуаций потенциала

$$\gamma = \frac{e^2}{\kappa} N^{1/2} \ln^{1/2} \frac{N^{1/2}}{na^{1/2}},$$

где  $N$  и  $n$  – соответственно поверхностные плотности встроенных зарядов и свободных носителей тока в канале,  $a$  – боровский радиус. Этот потенциал формируется флюктуациями встроенного заряда (в нашем случае заряженными акцепторами Mn) с масштабом  $R$  в интервале  $d-R_c$ . Здесь  $d$  –

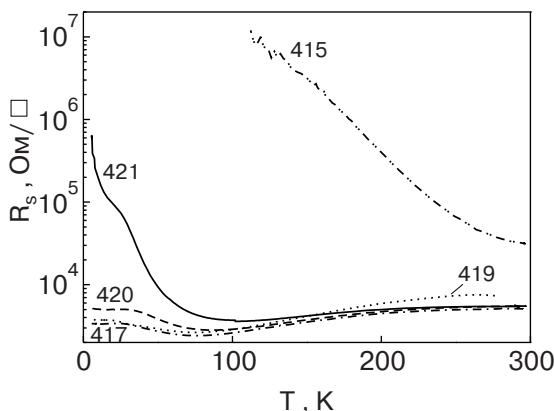


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления на квадрат  $R_s$  образцов с квантовой ямой.

расстояние от канала проводимости до плоскости встроенных зарядов, в данном случае  $d$  — толщина барьера, а  $R_c = N^{1/2}/n$  — максимальный размер неэкранируемых электронами флюктуаций. Физический смысл границ интервала возможных значений  $R$  очевиден: флюктуации, размер которых меньше расстояния до встроенных зарядов, не существуют; плотность заряда в флюктуациях размечом большим  $R_c$  равна  $N^{1/2}/R < n$  и они будут эффективно экранироваться свободными носителями заряда. Таким образом, амплитуда флюктуационного потенциала растет с увеличением концентрации Mn, и наиболее сильно он должен проявляться в образце 421 с наибольшей толщиной дельта-слоя Mn, а масштаб этих флюктуаций заключен в интервале 5–20 нм.

### 1.3. Аномальный эффект Холла

Наличие флюктуационного потенциала помогает понять и особенности поведения эффекта Холла. На рис. 3 приведены зависимости сопротивления Холла  $R_H$  от магнитного поля при разных температурах для образца 421. На вставке показана аномальная составляющая эффекта Холла. Зависимость аномального холловского сопротивления от магнитного поля описывается следующей зависимостью:

$$R_H = R_0 B + R_a \mu_0 M, \quad (1)$$

где  $R_0$  — нормальный (линейный) коэффициент Холла,  $R_a$  — аномальный коэффициент, связанный с намагниченностью образца,  $M$  — намагниченность образца и  $\mu_0$  — магнитная постоянная.

Прежде всего отметим нелинейный характер магнитополевой зависимости эффекта Холла. Подобное поведение является обычным для ферромагнит-

ных сред, когда холловское напряжение есть сумма нормального и аномального вкладов. Вычитая вклад нормальной составляющей, который определяет холловское напряжение в больших магнитных полях, после достижения насыщения, мы определили магнитополевую зависимость аномального эффекта Холла (см. вставку на рис. 3). Поскольку магнитные примеси удалены от канала проводимости, рассеяние носителей заряда, скорее всего, происходит на немагнитных рассеивателях и причиной появления аномального эффекта Холла является наличие спиновой поляризации носителей заряда. Видно, что температура появления спиновой поляризации носителей заряда составляет  $\approx 80$  К. Отметим, что гистерезис на этих кривых очень слабый и в масштабе рис. 3 не виден. Эта особенность связана с неоднородным распределением атомов Mn и, поскольку он является акцептором, с возникающим при этом флюктуационным потенциалом. Области с повышенной концентрацией Mn соответствуют минимумам флюктуационного потенциала. В ямах этого потенциала локализуются носители заряда, имеются возбужденные акцепторные состояния. Первые способствуют установлению ферромагнитного порядка в рамках большинства моделей ферромагнитного обмена, например для индуцированного носителями тока ферромагнетизма [15], вторые необходимы для кинематического обмена [16]. Вместе с повышенной концентрацией Mn это приводит к формированию областей локального ферромагнитного упорядочения вблизи ям флюктуационного потенциала, а вне этих областей обменное взаимодействие слабо. Размер этих областей соответствует размеру ям флюктуационного потенциала. В итоге ферромагнитные области в таких структурах предстают как не связанные между собой, отдельные области, размер которых, согласно приведенным выше оценкам, равен 5–20 нм. Температура блокирования  $T_b$ , при которой энергия анизотропии, фиксирующая направление магнитного момента ферромагнитной гранулы, не превышает  $kT$ . Оценки показывают, что для областей такого размера  $T_b \approx 5$  К, что и объясняет очень слабый гистерезис на зависимости аномального эффекта Холла от магнитного поля.

Эта же оценка получается и из других соображений. Флюктуации концентрации марганца приводят и к флюктуациям толщины слоя, т.е. приближению атомов Mn в отдельных областях к двумерному каналу проводимости, что тоже может привести к образованию областей с избыточной концентрацией дырок и наличием ферромагнитного упорядочения. Размер этих областей можно также оценить из энергии активации прыжковой проводимости, полагая,

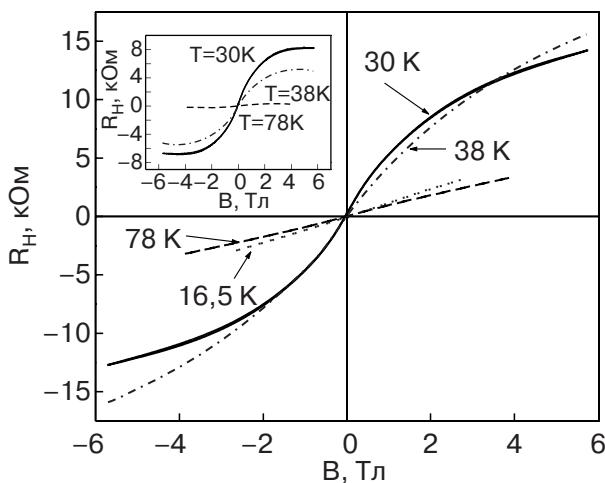


Рис. 3. Зависимости сопротивления Холла от магнитного поля при разных температурах для образца 421. На вставке показана аномальная составляющая.

согласно [17], что по порядку величины она равна энергии, необходимой для изменения заряда капли на единицу. Данная оценка приводит к размеру капли около 30 нм и, соответственно, к сходным значениям  $T_b$ .

#### 1.4. Отрицательное магнитосопротивление

На рис. 4,а показана магнитополевая зависимость сопротивления для образца 419, в котором флуктуационный потенциал еще не играет существенной роли. Видно, что при высоких температурах наблюдается небольшое положительное магнитосопротивление (ПМС), что соответствует значению подвижности в этом образце, при котором условие  $\omega_c\tau = 1$  достигается в поле с индукцией 5 Тл. Аналогичное поведение наблюдается и для образца 421, подвижность в котором при азотных температурах имеет приблизительно то же значение (рис. 4,б). Однако с понижением температуры поведение магнитосопротивления этих образцов начинает отличаться. Магнитосопротивление образца 419 следует канонам для высокоподвижных образцов, демонстрируя отрицательное магнитосопротивление (ОМС) в слабых полях величиной 0,1–0,2 Тл, которое сменяется положительным по мере роста магнитного поля, а при понижении температуры на фоне ОМС проявляются осцилляции Шубникова–де Гааза (см. рис. 4,а). В осцилляциях наблюдается одна частота от одной заполненной зоны размерного квантования в квантовой яме. Из этой частоты концентрация двумерных электронов составляет  $3,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , что хорошо согласуется с данными по эффекту Холла (см. табл. 1).

Отрицательное магнитосопротивление в этом случае определяется квантовыми поправками к проводимости, а ПМС имеет лоренцеву природу. В образце 421 ПМС, наблюдавшееся при  $T > 20$  К, сменяется при понижении температуры ОМС. Подобное пове-

дение характерно для перехода к прыжковой проводимости, что действительно имеет место (см. температурную зависимость проводимости, представленную на рис. 2). Кроме того, в данном случае существенную роль, по-видимому, играет магнитосопротивление, связанное со спинзависимым расщеплением. Отличие в поведении магнитосопротивления образцов 419 и 421 связано с различием амплитуд флуктуационного потенциала в этих образцах. В обоих образцах эта амплитуда меньше энергии, соответствующей азотной температуре, и поэтому при  $T = 77$  К проводимость осуществляется свободными носителями, для образца 421 активированными выше порога протекания. При понижении температуры амплитуда флуктуационного потенциала начинает превосходить  $kT$  и активация носителей на уровень протекания не происходит, происходит переход к прыжковой проводимости. Такое поведение характерно для образца 421 и не относится к образцу 419, где амплитуда флуктуационного потенциала существенно меньше.

#### 1.5. Высокотемпературный ферромагнетизм

Перейдем теперь к рассмотрению результатов магнитометрических измерений. Магнитный момент образцов измерялся сквид-магнитометром Quantum Design Co. Ltd. в интервале температур 4,2–400 К в магнитном поле до 7 Тл, приложенном параллельно поверхности образца. На рис. 5 представлены зависимости магнитного момента  $M$  от магнитного поля при разных температурах. На вставке показана зависимость магнитного момента от поля при температуре 10 К. При всех температурах наблюдается характерная для ферромагнетика петля гистерезиса. Прежде всего отметим наличие ферромагнитной петли вплоть до температуры 400 К (приборное ограничение сквид-магнитометра), что выше критической температуры даже для MnAs, гранулам

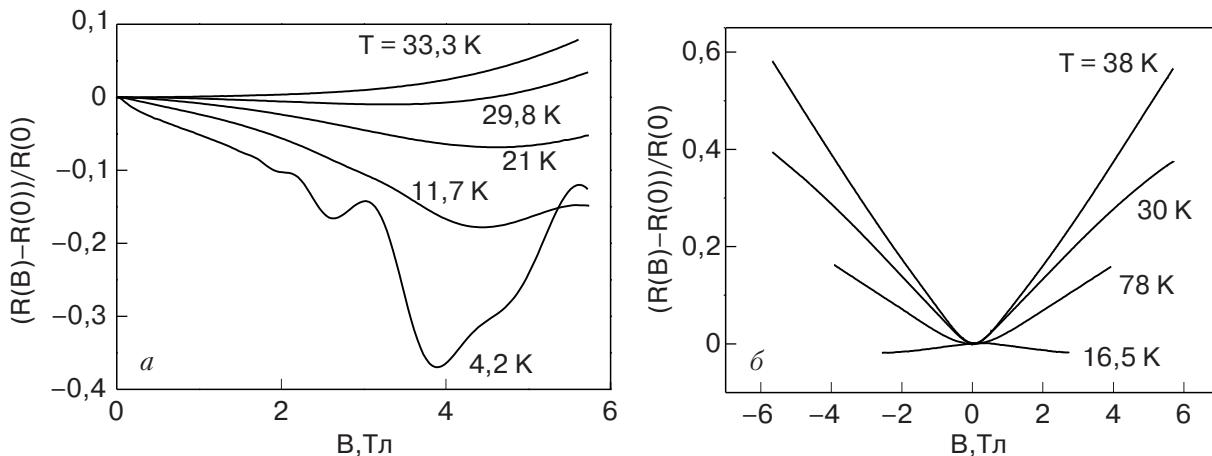


Рис. 4. Магнитосопротивление образцов 419 (а) и 421 (б) при разных температурах.

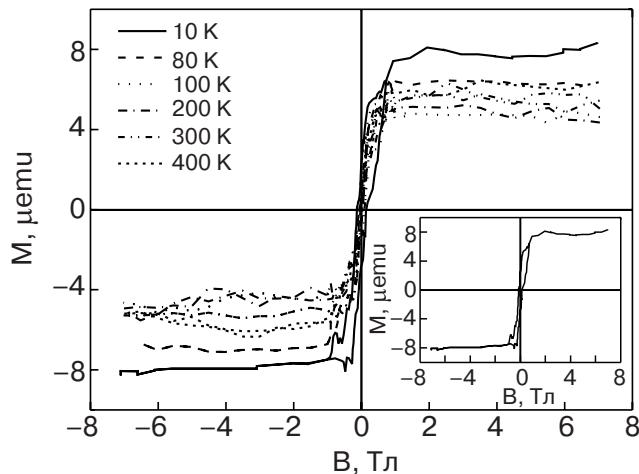


Рис. 5. Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля для образца 419 (диамагнитный вклад GaAs вычен). На вставке показана петля гистерезиса при  $T = 10$  К.

которого можно было бы приписать наличие ферромагнитного сигнала. Ферромагнетизм в данной системе может быть связан либо с дальним магнитным порядком (intrinsic magnetism), либо с наличием ферромагнитных кластеров. Поскольку РККИ (RKKI) механизм исключен наличием барьера (спейсера) между каналом проводимости и слоем марганца, то в первом случае магнитное упорядочение магнитных моментов Mn вызывается обменом Зинера (см., например, [14, 18, 19]) или происходит за счет кинематического обмена [16]. Недавние экспериментальные результаты [20] подтверждают предположение о существенной роли кинематического обмена и его предпочтительность по сравнению с зинеровским механизмом. В рамках этого обмена теория позволяет получить весьма высокие значения температуры Кюри  $T_C$ .

При наличии гранул ферромагнитного материала  $T_C$  структуры определяется температурой Кюри образующихся ферромагнитных кластеров MnAs или  $Mn_xGa_{1-x}$ . Для объемных образцов MnAs  $T_C = 315$  К. В системе  $Mn_xGa_{1-x}$  термодинамически стабильная ферромагнитная фаза найдена при  $x = 0,54-0,60$ , причем  $T_C$  превышает 600 К [21]. Заметим также, что для  $Mn_xGa_{1-x}$  характерны высокие значения коэрцитивной силы, порядка 3 кЭ, и то, что кластеры  $Mn_xGa_{1-x}$  не образуются при температурах отжига ниже 300 °С.

Это позволяет объяснить совокупность полученных экспериментальных данных следующим образом. По-видимому, в исследованных неоднородных образцах имеет место как индуцированный дырочными состояниями дальний магнитный порядок моментов Mn в твердом растворе  $Ga_xMn_{1-x}As$ , так и

ферромагнетизм кластеров MnAs и  $Mn_xGa_{1-x}$ . Как следует из температурной зависимости намагниченности насыщения, ферромагнитный порядок, связанный с кинематическим [16] или зинеровским обменом, подавляется при  $T_{C1} \approx 40$  К, что согласуется со значениями характерных температур, при которых наблюдаются особенности в зависимости  $R(T)$  и аномальный эффект Холла. При температурах выше  $\approx 40$  К намагниченность насыщения определяется в основном ферромагнитными кластерами, причем в интервале температур 40–315 К основную роль, по-видимому, играют кластеры MnAs ( $T_{C2} \approx 315$  К) при незначительном количестве суперпарамагнитных кластеров  $Mn_xGa_{1-x}$ . Наличие петли гистерезиса при  $T > 300$  К, причем с достаточно высокой коэрцитивной силой, указывает на образование ферромагнитных кластеров  $Mn_xGa_{1-x}$  [21]. Тем не менее очевидно, что объяснение магнитных свойств данных структур требует дальнейшего исследования в области высоких температур.

Обращает на себя внимание то, что ширина гистерезиса на кривой  $M(H)$  в ее центральной части меньше, чем в области, близкой к выходу на насыщение. Подобная форма кривой гистерезиса типична для случая наличия в материале широкого распределения магнитных гранул по размерам. Выше разбирался случай, когда отдельные магнитоупорядоченные области формируются наличием гранул ферромагнитного металла, однако даже в случае отсутствия подобных гранул иного химического состава по сравнению с составом полупроводниковой матрицы могут существовать отдельные области, внутри которых имеет место локальное ферромагнитное упорядочение. Подобный широкий разброс размеров магнитных, слабовзаимодействующих областей, скорее всего, является причиной указанной особенности гистерезисной кривой (сужение вблизи нулевого поля).

#### 1.6. Слой квантовых точек, дельта-легированный Mn

Второй тип образцов представляет собой слой квантовых точек, сформированный МОС-гидридной эпитаксией, дельта-легированный марганцем с барьером 10 нм. Для увеличения концентрации дырок и проводимости образцы дополнительно легировались дельта-слоем углерода с барьером также 10 нм, расположенным с другой стороны от слоя квантовых точек. Сверху образцы закрывались покровным слоем. В результате формирования квантовых точек и смачивающего слоя образуется квантовая яма, обладающая латеральной проводимостью  $p$ -типа [22]. Ряд параметров исследованных образцов приведен в табл. 2.

Таблица 2. Параметры структур: холловские подвижности  $\mu$  и концентрации дырок  $p$ , сопротивление на квадрат  $R_s$  при разных температурах

Структура	Доля Mn, усл. ед.	$T = 300$ К			$T = 4,2$ К		
		$\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$p$ , $10^{11} \text{ см}^{-2}$	$R_s$ , $\text{kОм}/\square$	$\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$p$ , $10^{11} \text{ см}^{-2}$	$R_s$ , $\text{kОм}/\square$
612	0	202	2,70	115	Не измеримо	Не измеримо	Не измеримо
615	0,5	449	18,3	7,60	2580	1,82	13,3
616	1,0	285	37,4	5,86	3270	1,47	13,0
617	2,0	334	39,6	4,71	493	1,63	77,6

Наличие квантовых точек подтверждается спектрами фотолюминесценции, приведенными на рис. 6, по которым можно определить размеры точек [22]. Увеличение содержания Mn приводит к существенному ослаблению интенсивности фотолюминесценции. В таких образцах наблюдаются температурные зависимости проводимости с переги-

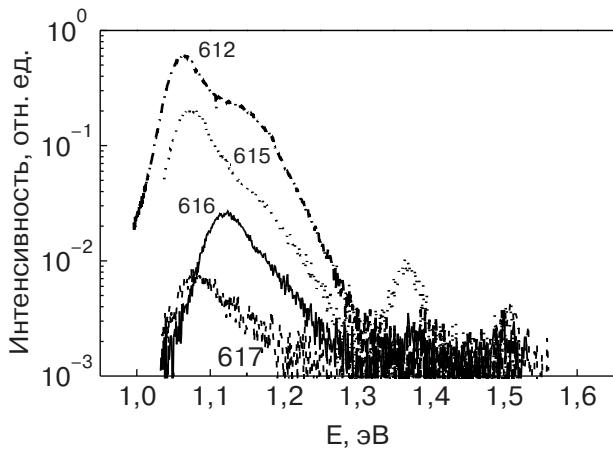


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции структур со слоем квантовых точек.

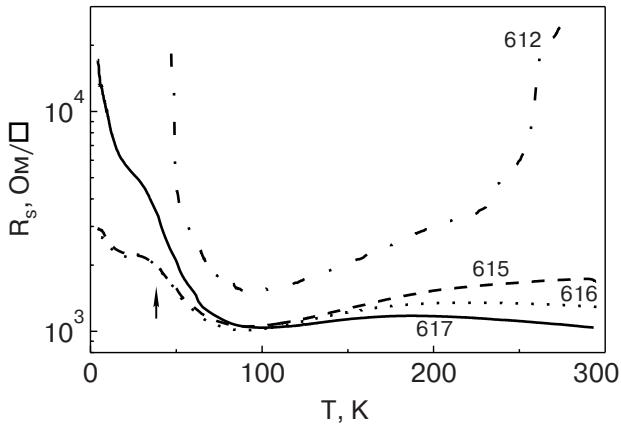


Рис. 7. Зависимости сопротивления на квадрат от температуры для образца без Mn (612) и трех образцов 615–617 с различным содержанием Mn. Стрелкой показан перегиб.

бом (отмечен стрелкой) при низких температурах (рис. 7). Эта особенность — проявление ферромагнитного перехода в слое Mn в проводимости слоя квантовых точек (см. рис. 2 и работы [5,12,23]). Отметим, что сопротивление образца 612 без Mn становится неизмеримым уже при  $T = 60$  К. После перехода наблюдается активационное поведение с энергией активации 15–25 эВ, что приблизительно соответствует активации с акцепторного уровня Mn на размерно-квантованный уровень в квантовой яме, образованной смачивающим слоем и слоем квантовых точек. С увеличением содержания Mn сопротивление при комнатной температуре последовательно уменьшается, а при низких температурах вначале уменьшается, а потом начинает расти. Как обсуждалось во втором пункте, это связано с ростом флуктуационного потенциала. Сопротивление при гелиевых температурах слоев квантовых точек больше по сравнению с квантовой ямой (за исключением образца 421), а подвижности дырок намного меньше, что естественно, так как точки вносят дополнительный беспорядок в проводящий слой. С повышением температуры от 4,2 К холловское сопротивление уменьшается, что свидетельствует о

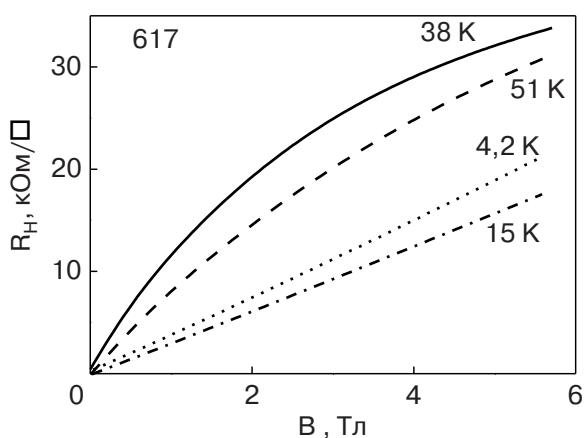


Рис. 8. Появление аномального эффекта Холла у образца 617 при повышении температуры.

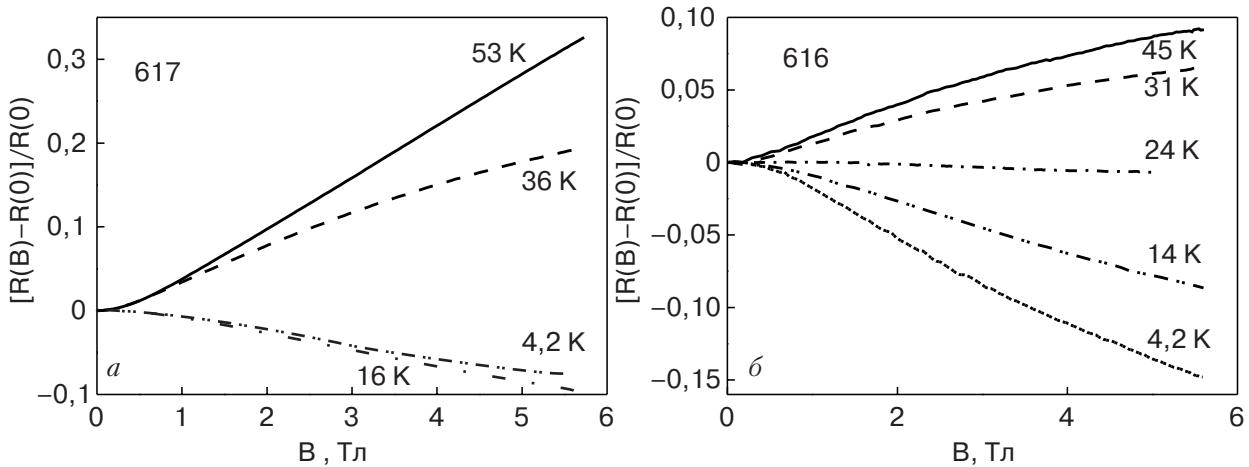


Рис. 9. Магнитосопротивление образцов 617 и 616 при разных температурах.

росте концентрации дырок, в то же время аномального эффекта Холла нет. Аномальный эффект Холла появляется при  $T > 25$  К (рис. 8). Отрицательное магнитосопротивление наблюдается при низких температурах до  $T \approx 25$  К, а далее переходит в положительное (рис. 9).

Положительное магнитосопротивление характерно для гранулированных [24] и неупорядоченных материалов [25] и не связано с ферромагнитным состоянием образца.

Отметим, что внесение существенного беспорядка в проводящий слой не изменило температурные интервалы наблюдения аномального эффекта Холла и ОМС, что подтверждает сделанный в п. 1.2 вывод о принципиальной роли флюктуационного потенциала, создаваемого в слое Mn, для объяснения транспортных свойств слоя дырок, отделенных от этого слоя барьера.

## 2. Ферромагнетизм и аномальный транспорт в структурах на основе GaAs, ионно-имплантированных Mn и Mg

### 2.1. Ионная имплантация и дефектность

Различными исследователями было показано, что ферромагнитная температура Кюри  $T_C$  в твердых растворах  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  увеличивается как при росте концентрации дырок, так и при увеличении содержания Mn [26]. Поэтому обычно используют добавочное легирование для увеличения концентрации дырок. Увеличение дырочной концентрации возможно также при уменьшении дефектности структур. Такой эффект наблюдается при выращивании структур методом МЕЕ (migration-enhanced epitaxy) [27,28]. Другой метод — молекулярно-лучевая эпитаксия с последующим низкотемператур-

ным отжигом, с помощью которой недавно получена температура Кюри  $T_C = 250$  К в гетероструктурах GaAs с Mn [10].

Перспективный метод получения ферромагнитных структур на основе GaAs — ионная имплантация. Этот метод успешно использовался для получения ферромагнитных образцов с дырочной проводимостью GaP [29] и  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  [30–32]. Хотя Mn является акцептором в GaAs, концентрации получающихся дырок оказывается недостаточно, так как эффективность Mn низкая из-за возникающих компенсирующих дефектов [33–35]. Компенсирующими дефектами могут быть антиструктурные дефекты  $\text{As}_{\text{Ga}}$  (эти дефекты преобладают в случае низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии). Могут быть также междоузельные атомы  $\text{Mn}_i$  и  $\text{As}_i$  (доноры). В случае же ионной имплантации компенсирующие дефекты — это остаточные (выжившие после отжига) глубокие доноры  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и глубокие акцепторы  $\text{Ga}_{\text{As}}$ , образующиеся непосредственно в актах торможения ионов [36]. В принципе, эти два типа антиструктурных дефектов присутствуют приблизительно в одинаковых количествах. В случае слоев  $p$ -типа  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  в качестве компенсирующих дефектов могут работать как  $\text{As}_{\text{Ga}}$ , так и междоузельные атомы.

Исследованные структуры были сформированы ионной имплантацией  $\text{Mn}^+$  с энергией 100 кэВ и дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  в GaAs с ориентацией поверхности (100). Добавочная имплантация Mg использовалась для увеличения концентрации дырок. Энергия ионов  $\text{Mg}^+$  составляла 45 кэВ и была подобрана так, чтобы распределение ионов  $\text{Mn}^+$  и  $\text{Mg}^+$  в кристалле совпадали. Дозы добавочно имплантированного Mg и некоторые параметры образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры ионно-имплантированных структур: температура отжига  $T_a$ , сопротивление на квадрат  $R_s$

№ образца	Доза Mg, $10^{14} / \text{см}^2$	$T_a$ , $^\circ\text{C}$	$R_s$ , кОм/ $\square$		
			300 К	77 К	4,2 К
1	0	700	3,93	2360	Не измеримо
5	0	800	1,30	12	Не измеримо
13	3	800	1,27	9,1	Не измеримо
14	10	700	5,07	29,5	Не измеримо
15	10	725	2,90	8,7	Не измеримо
16	10	750	2,38	20,5	29500

Образцы подвергались быстрому термическому отжигу при температуре  $T_a$  от 700 до 800 °C, что приводит к образованию твердых растворов Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As и кластеров MnAs [30–32]. Без добавочной имплантации Mg сопротивление образцов быстро возрастает при понижении температуры, достигая десятков килоом при 77 К (табл. 3, образец 1, рис. 10, а). Увеличение температуры отжига с 700 до 800 °C существенно уменьшает сопротивление (табл. 3, образец 5), а также приводит к возникновению особенности в зависимости  $\rho(T)$ . Но все же при  $T < 50$  К носители тока полностью вымерзают (рис. 10, б). Только добавочная имплантация Mg понижает сопротивление в десятки раз (см. табл. 3) и сопротивление становится измеримым вплоть до низких температур.

Поверхностная морфология образцов исследована на атомно-силовом и магнитно-силовом микроскопах при комнатной температуре. Обнаружено, что на поверхности сформированы кластеры вы-

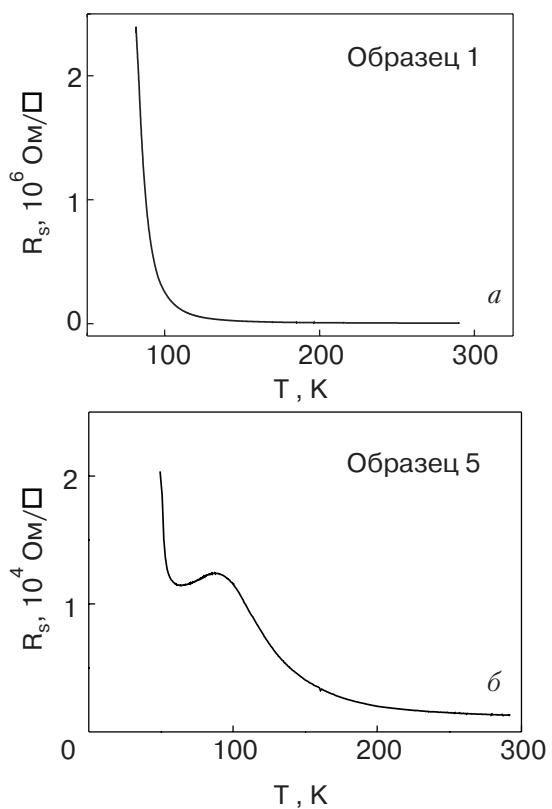


Рис. 10. Температурные зависимости сопротивления образцов, имплантированных только Mn и отожженных при  $T = 700$  (а) и 800 (б) °C.

сотой до 50 нм и диаметром до 300 нм (рис. 11, а). Некоторые из наблюдавшихся в атомно-силовой микроскоп кластеры показывают магнитный контраст и являются однодоменными ферромагнетиками (рис. 11, б).

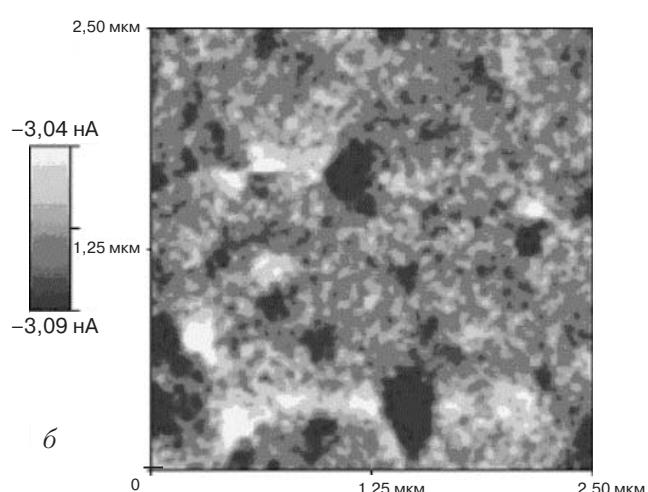
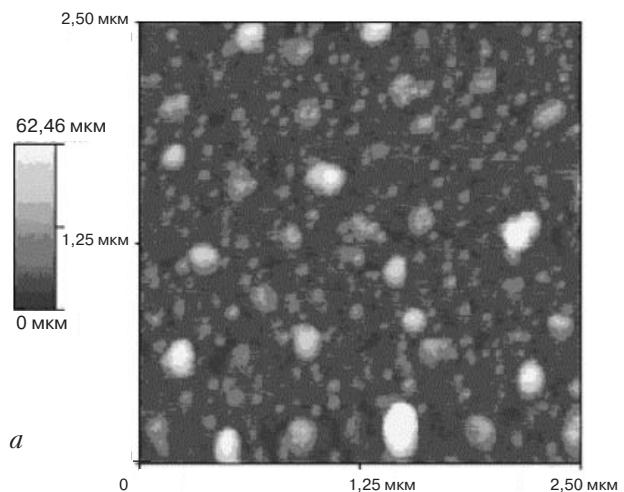


Рис. 11. Изображение участка поверхности ионно-имплантированного Mn и Mg образца, полученное при помощи атомного силового микроскопа (а), и тот же участок при сканировании на атомном магнитном микроскопе (б).

## 2.2. Высокотемпературный ферромагнетизм

Во всем исследованном интервале температур вплоть до 400 К (ограничение СКВИДа) наблюдались петли гистерезиса, характерные для ферромагнетика (рис. 12). Измерение температурной зависимости намагниченности (вставка на рис. 1) в магнитном поле (FC) и нулевом магнитном поле (ZFC) показывает ферромагнитный переход при  $T \approx 50$  К, характерный для твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . Однако и при более высоких температурах в образцах наблюдаются характерные для ферромагнетика петли гистерезиса. Ферромагнетизм при более высоких температурах, как и в структурах с квантовыми ямами, связан с наличием в образцах ферромагнитных кластеров  $\text{MnAs}$  и  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . В интервале температур 50–315 К намагниченность насыщения определяется в основном кластерами  $\text{MnAs}$ , частично парамагнитной матрицей и незначительным количеством суперпарамагнитных кластеров  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . Как указывалось, температура Кюри в  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  увеличивается с ростом содержания Mn и, например, при 56% Mn составляет уже 600 К [21]. Рост намагниченности насыщения при  $T > 300$  К косвенно может свидетельствовать о том, что эти кластеры метастабильны. Возможно, это объясняется тем, что стабильная ферромагнитная фаза в  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  наблюдается только при  $x = 0,54\text{--}0,60$  [21].

В исследованных неоднородных образцах имеет место как индуцированный дырками дальний магнитный порядок магнитных моментов Mn в  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ , так и ферромагнетизм кластеров  $\text{MnAs}$  и  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . Как следует из температурной зависимости магнитного момента, дальний ферро-

магнитный порядок подавляется при  $T_C \approx 50$  К, т.е. при значении  $T_C$ , типичном для однородного магнетизма в пленках  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ , полученных методом лазерной абляции или распылением.

## 2.3. Температурные зависимости сопротивления и аномальный эффект Холла

Во всех образцах наблюдается проводимость  $p$ -типа. При понижении температуры сопротивление на квадрат  $R_s$  увеличивается и при  $T \approx T_C$  в  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  наблюдается характерный для ферромагнитного перехода [5,12,37] излом (рис. 13, см. также рис. 2 и 8).

Одним из методов обнаружения спин-поляризованных носителей является аномальный эффект Холла (см. формулу (1)). Экспериментально он проявляется в отклонении зависимости от линейной (пунктир на рис. 14) и выходе на линейную зависимость после насыщения намагниченности образца. В исследованных образцах аномальный эффект Холла наблюдается до  $\approx 200$  К и показывает влияние на дырки ферромагнитной фазы в образце. До температуры  $\approx 50$  К это ферромагнетизм твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . Выше этой температуры ферромагнитными остаются кластеры  $\text{MnAs}$  и  $\text{MnGa}$ , но их влияние на носители тока меньше ввиду наличия барьера Шоттки на поверхности и более слабого взаимодействия с дырками. Отметим, что в однородных твердых растворах  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  аномальный эффект Холла возможно наблюдать и выше температуры Кюри, в парамагнитной области [38]. Естественно, что в этой области аномальный эффект Холла существенно меньше, так как намагниченность матрицы уменьшается с ростом температуры. Отметим, что во всех образцах при температурах ниже температуры Кюри твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  (приблизительно соответствующей перегибу на температурных зависимостях сопротивле-

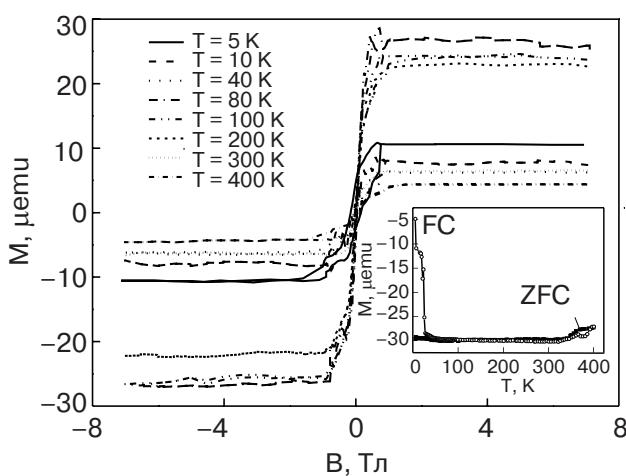


Рис. 12. Зависимость намагниченности  $M$  от магнитного поля для разных температур (диамагнитный вклад GaAs вычтен). На вставке показаны кривые намагниченности образца 16 при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле (FC).

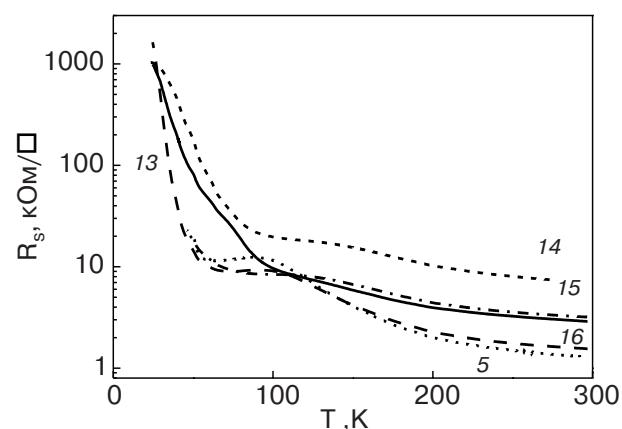


Рис. 13. Температурные зависимости сопротивления на квадрат  $R_s$  образцов 5, 13–16.

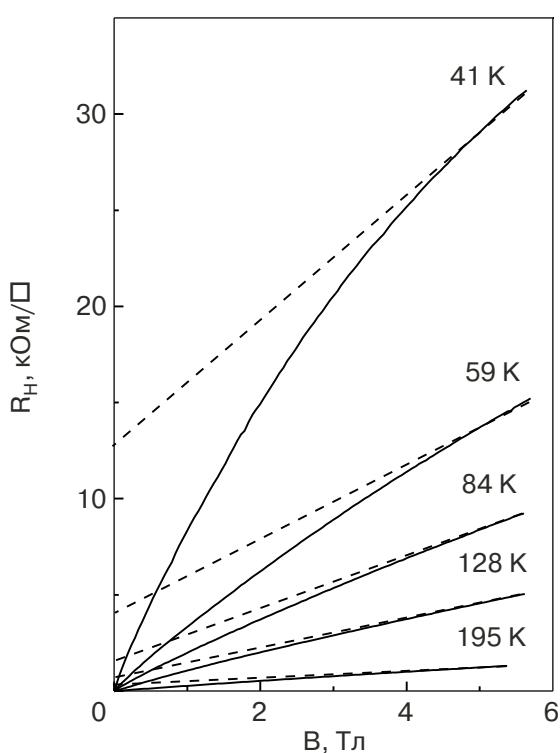


Рис. 14. Зависимость холловского сопротивления от индукции магнитного поля в образце 14 при разных температурах (штриховые линии — линейная аппроксимация в больших магнитных полях).

ния, рис. 2) наблюдается активационная зависимость сопротивления от температуры. Аномальная часть эффекта Холла в исследованных образцах похожа на наблюдавшуюся в GaSb и GaAs с Mn [39,40]. Однако в этих работах исследовались образцы с высокой концентрацией марганца, превышающей пороговое значение перехода металл — изолятор. В нашем случае ситуация сильно отличается, поскольку наблюдается активационное поведение сопротивления. Знаки нормального и аномального эффектов Холла совпадают, как и в случае очень высокого содержания Mn [40].

На рис. 15 показано магнитосопротивление одного из образцов при нескольких температурах. При низких температурах наблюдается сильное отрицательное магнитосопротивление, связанное со спинзависимым рассеянием. Обычно в структурах  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  отрицательное магнитосопротивление невелико, составляет не более 10% [41], и объясняется спинзависимым рассеянием в рамках теории [42]. В исследованных образцах наблюдается колossalное отрицательное магнитосопротивление, как и в мanganитах [13], но с выходом на насыщение. Подобное ОМС с выходом на насыщение наблюдалось при спинзависимом междугранульном туннелировании в поликристаллическом ферромаг-

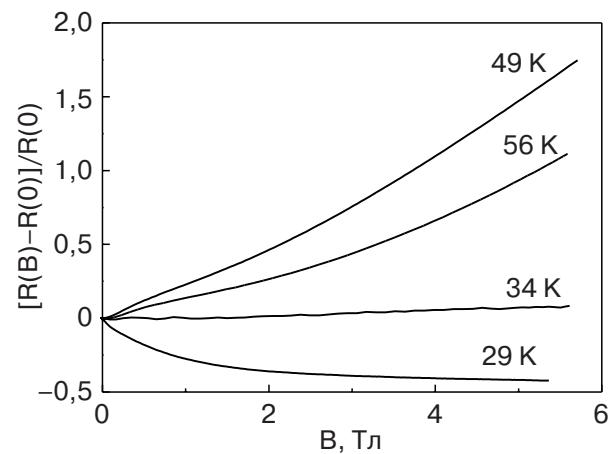


Рис. 15. Относительное магнитосопротивление образца 13 при разных температурах.  $R_0$  — сопротивление в нулевом магнитном поле.

нетике  $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_2\text{FeMoO}_6$  [43] и может объяснить наблюдающееся колossalное отрицательное магнитосопротивление.

При температуре около 34 К знак магнитосопротивления изменяется с отрицательного на положительный. Положительное магнитосопротивление связано с геометрическим эффектом в неоднородных полупроводниках [25] и характерно для гранулированных проводников [24].

С нашей точки зрения, экспериментальные факты свидетельствуют о наличии флюктуационного потенциала в проводимости и неоднородное распределение Mn играет существенную роль в транспорте. Поскольку проводимость дырочная, а Mn — акцептор, то максимальная локальная концентрация Mn соответствует минимуму потенциального рельефа, поэтому носители тока движутся по квазиодномерному переколяционному кластеру с максимальным содержанием Mn. Таким образом, увеличение концентрации Mn, как в целом, так и локально, ведет к усилению магнитных свойств и проявлению активации. Беспорядок и флюктуационный потенциал увеличиваются, что приводит к аномальному эффекту Холла.

### 3. Ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

#### 3.1. Теллуриды висмута и сурьмы

Слоистые полупроводники типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  имеют ромбоэдрическую структуру (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ ) с осями симметрии второго  $C_2$  и третьего  $C_3$  порядка. Кристаллы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  всегда имеют  $p$ -тип проводимости из-за высокой концентрации точечных заряженных дефек-

тов. Причина формирования таких дефектов — 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 эффекту, вне 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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [44,45].

Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> — узкощелевой полупроводник с шириной непрямой запрещенной зоны  $E_g = 0,25$  эВ (при 295 К) и  $E_g = 0,26$  эВ (при 4,2 К) [46]. Валентная зона состоит из верхней зоны легких дырок и нижней зоны тяжелых дырок, каждая из которых шестикратно вырождена. Поверхность Ферми для обеих зон шестиэллипсоидная [44,47].

Кроме научного интереса к индуцированному дырками ферромагнетизму в разбавленных магнитных полупроводниках, теллуриды висмута и сурьмы представляют особый интерес, так как именно они обладают наибольшей термоэлектрической эффективностью  $Z$  в области комнатных температур. Легирование железом Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> увеличивает коэффициент Зеебека этого материала [6,8]. Более того, при низких температурах в  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$  обнаружен ферромагнетизм [6,8,48,49]. После этого ферромагнетизм был также найден в Sb<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> [50], Bi<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> [51] и Sb<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> [7]. Отметим, что Bi<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> [52] и Sb<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> [53] ферромагнетизма не проявили. В этом разделе рассказывается о магнитных, гальваномагнитных и термоэлектрических свойствах монокристаллов разбавленных магнитных полупроводников  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$  и  $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ .

### 3.2. Образцы с железом и хромом

В табл. 4 приведены значения электрического сопротивления  $\rho_{300}$  при 300 К и  $\rho_{4,2}$  при 4,2 К и коэффициента Холла  $R_{H4,2}$ , измеренного в магнитном поле 2 Тл при  $T = 4,2$  К для образцов  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 0,08$ ) и  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$  ( $0 < x < 0,06$ ). Повышение концентрации железа в образцах Bi<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> приводит к увеличению сопротивления и коэффициента Холла, в то время как увеличение концентрации железа в Bi<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se<sub>3</sub> в целом уменьшает и сопротивление, и коэффициент Холла. Таким образом, Fe в обоих случаях ведет себя как донор. Концентрация электронов в  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$  возрастает, а концентрация дырок в  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  снижается с ростом  $x$ .

Таблица 4. Концентрационные зависимости удельного сопротивления при 300 и 4,2 К и коэффициента Холла при 4,2 К для образцов  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  и  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$

Концентрация	$\rho_{300}$ , мОм·см	$\rho_{4,2}$ , мОм·см	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кл
$p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$			
0	2,11	0,066	0,462
0,04	3,05	0,146	0,918
0,08	4,15	0,288	2,04
$n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$			
0	0,429	0,210	-0,216
0,02	0,353	0,062	-0,229
0,06	0,238	0,062	-0,275

Содержание хрома в конкретных образцах Sb<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> устанавливалось электронным микролюминесценцией JEOL 8621 после проведения на данном образце магнитных и электрических измерений. Измерения также показали, что хром распределен в образце однородно. Установлено, что концентрация Cr составляет 0,23 и 0,43 ат.% в двух исследованных легированных образцах, что соответствует  $x = 0,0115$  и  $0,0215$  в формуле Sb<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>. Ряд параметров образцов Sb<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> приведен в табл. 5.

Таблица 5. Удельное сопротивление  $\rho_{4,2}$  при  $T = 4,2$  К,  $\rho_{300}$  при  $T = 300$  К, холловская подвижность  $\mu$  и «холловская концентрация» дырок  $1/eR_H$  при  $T = 4,2$  К, определенное экспериментально содержание Cr в Sb<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>

Образец	$\rho_{4,2}$ , мкОм·см	$\rho_{300}$ , мкОм·см	$\mu$ , м <sup>2</sup> /В·с	$1/(eR_H)$ , $10^{19}$ см <sup>-3</sup>	Cr, ат.%
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	38,8	260	0,103	12,5	0
Sb <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> Te <sub>3</sub> $x = 0,0115$	142	437	0,029	8,3	0,23
Sb <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> Te <sub>3</sub> $x = 0,0215$	106	314	0,066	9,9	0,43

### 3.3. Магнитные свойства $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$

Магнитная восприимчивость  $\chi$  монокристаллов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> диамагнитна во всем температурном интервале от 2 до 300 К, не зависит от температуры и составляет  $\chi_{C_3} = -0,45 \cdot 10^{-6}$  эму/г (вдоль оси  $C_3$ , т.е. перпендикулярно слоям) и  $\chi_{C_2} = -0,33 \cdot 10^{-6}$  эму/г вдоль оси  $C_2$ . В легированных железом образцах магнитная восприимчивость увеличивается с понижением температуры от комнатной до 2 К, становясь положительной с максимальным значением

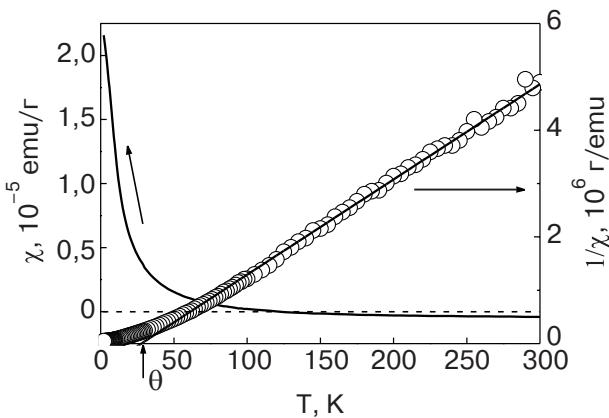


Рис. 16. Зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  (шкала слева) и обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  (шкала справа) от температуры в магнитном поле  $B = 10$  мТл для образца  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  с  $x = 0,08$ .

$\chi_{C_3} \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$  эму/г вдоль оси  $C_3$  в образце с  $x = 0,08$ . Температурная зависимость  $1/\chi$  для образца с максимальным содержанием железа ( $x = 0,08$ ) показана на рис. 16 (диамагнитная часть вычтена). Как видно на рисунке, в интервале температур от 300 до 50 К значение  $1/\chi$  линейно зависит от температуры, подчиняясь закону Кюри – Вейсса:

$$\chi = \frac{\text{const}}{T - \theta}, \quad (2)$$

и при линейной экстраполяции пересекает ось абсцисс при температуре  $\theta \approx 27$  К. Положительный знак парамагнитной температуры Кюри  $\theta$  говорит о взаимодействии ферромагнитного типа между атомами магнитной примеси в образце.

При температурах жидкого гелия в зависимости магнитного момента от магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$  наблюдается характерная для ферромагнетиков петля гистерезиса (рис. 17). В качестве образцов  $n$ -типа исследовались монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , которые для

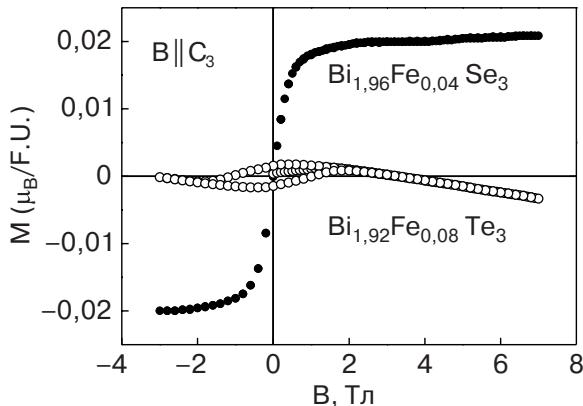


Рис. 17. Зависимость намагниченности  $M$  от магнитного поля  $B$  при температуре 2 К для образцов  $n$ - $\text{Bi}_{1,96}\text{Fe}_{0,04}\text{Se}_3$  и  $p$ - $\text{Bi}_{1,92}\text{Fe}_{0,08}\text{Te}_3$ .

стехиометрического состава, в противоположность  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , всегда растут  $n$ -типа. Магнитная восприимчивость  $\chi$  монокристаллов  $n$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при температурах от 2 до 300 К оказалась диамагнитной, не зависящей от температуры и изотропной с величиной  $\chi_{C_3} = \chi_{C_2} = -0,3 \cdot 10^{-6}$  эму/г. Легирование Fe привело к росту концентрации электронов, т.е. железо проявило донорные свойства, как и в теллуриде висмута. Никаких переходов в ферромагнитное состояние не найдено.

Ширина гистерезисной петли увеличивается при увеличении содержания железа и зависит также от кристаллографической ориентации. Петля гистерезиса значительно меньше для поля, направленного вдоль оси  $C_2$ , т.е. легкая ось намагниченности параллельна кристаллографической оси  $C_3$  (перпендикулярна слоям). При температуре Кюри  $T_C$  наблюдается также обратимый скачок сопротивления, связанный с выключением рассеяния с переворотом спина после перехода в ферромагнитное состояние. Взаимодействие дырок с магнитными моментами ионов железа приводит к появлению аномального эффекта Холла (см. формулу (1)) [6].

#### 3.4. Магнитные свойства $p$ - $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$

Магнитная восприимчивость  $\chi$  исходного монокристалла  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  диамагнитна, почти не зависит от температуры и равна  $-8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{моль}$  в основных кристаллографических направлениях.

Абсолютная величина  $\chi$  увеличивается с возрастанием содержания хрома в образцах. На рис. 18 показана зависимость намагниченности от магнитного поля образца с содержанием Cr 0,43 ат.% при

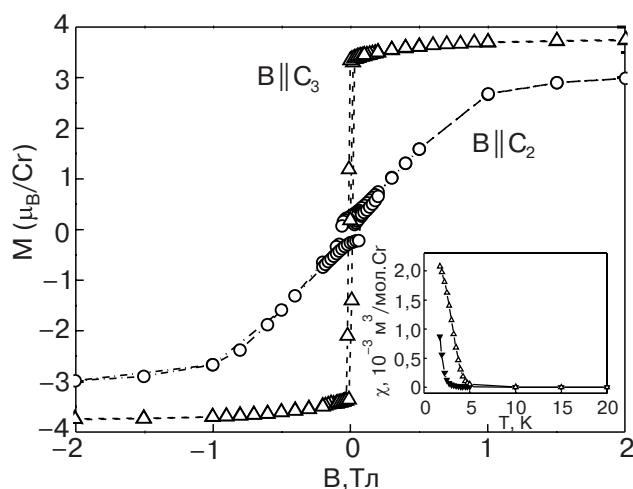


Рис. 18. Зависимость намагниченности при  $T = 1,7$  К от магнитного поля  $B$  для двух ориентаций  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$  для образца с 0,43 ат.% Cr. На вставке: магнитная восприимчивость как функция температуры для двух образцов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  с 0,23 ( $\blacktriangledown$ ) и 0,43 ( $\triangle$ ) ат.% Cr.

$T = 1,7$  К при ориентациях магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$ . Петли гистерезиса узкие с коэрцитивной силой  $\approx 15$  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, которые подчиняются закону Кюри–Вейсса с положительной парамагнитной температурой Кюри. Магнитная восприимчивость двух образцов  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$  в расчете на один ион Cr после вычета диамагнитного фона матрицы в направлении оси  $C_3$  в магнитном поле  $B = 10$  мТл как функция температуры приведена на вставке рис. 18. Как видно на рисунке, температура Кюри составляет  $T_C \approx 5,8$  К ( $x = 0,0215$ ) и  $T_C \approx 2,0$  К ( $x = 0,0215$ ). По данным рис. 18 также ясно, что ось  $C_3$  является осью легкого намагничивания. При измерении намагниченности вдоль оси  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$  ширина петли гистерезиса увеличивается до 70 мТл, но поля  $B = 2,5$  Тл оказывается недостаточно, чтобы получить насыщение намагниченности. Подобные результаты получаются и для образца с содержанием Cr 0,23 ат.-%.

Коэффициент Холла  $R_H$  в образцах положителен и увеличивается с ростом содержания хрома, что указывает на уменьшение концентрации дырок. Отметим, что в теллуридах висмута и сурьмы имеются 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 [45, 54]. Для сравнения разных образцов в табл. 5 приведены значения  $1/eR_H$ , полученные при  $B = 0,2$  Тл, которые условно можно назвать «холловскими концентрациями» дырок. Наличие магнитной примеси Cr привело в исследованных образцах к аномальному эффекту Холла (см. формулу (2)). Аномальный эффект Холла небольшой, так как наблюдаемый ферромагнетизм достаточно слабый.

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 РККИ длинноволновое осциллирующее взаимодействие, 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 про-

водимости не будет ферромагнетизма: электроны имеют малые эффективные массы и небольшой обменный интеграл, что затрудняет появление ферромагнитного взаимодействия. Теория обменного взаимодействия неплохо разработана для полупроводников III–V [1–3, 55]. Для оценки магнитного взаимодействия воспользуемся работами Jungwirth с соавторами, которые развили теорию для гомогенных систем со случайным распределением локализованных спинов [56–58]. Согласно этой теории, температура Кюри  $T_C$  может быть определена по формуле

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

Здесь  $c$  — концентрация магнитной примеси;  $S$  — спин иона Cr, определяемый из измерений по намагниченности;  $J_{pd}$  — константа обменного взаимодействия локализованных спинов носителей тока;  $g$  — фактор Ланде;  $\mu_B$  — магнетон Бора;  $\chi$  — магнитная восприимчивость, зависящая от концентрации дырок  $p$  и температуры. Пренебрегая корреляционными эффектами, для оценки возьмем выражение Паули для восприимчивости  $\chi = (g\mu_B)^2 p/E_F = (8/3)(g\mu_B)^2 m^* k_F/h^2$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса дырок. Jungwirth предположил дополнительный вклад обменного взаимодействия  $\chi = (g\mu_B)^2 e^2 (m^*)^2 / \epsilon h^4$  ( $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная). При высокой концентрации дырок, как в  $Sb_2Te_3$ , вклад Паули доминирует. Как следует из эксперимента, ионы Cr находятся в состоянии  $Cr^{3+}$  с магнитным моментом  $\mu = g\mu_B \sqrt{S(S+1)} \approx 3,8\mu_B$  со значением спина  $S = 3/2$ . Если для значения эффективной массы дырок  $m^*$  взять массу свободного электрона [44],  $g = 2$ ,  $S = 3/2$ , определенную экспериментально величину температуры перехода в ферромагнитное состояние  $T_C$  и экспериментальное значение концентрации хрома в образце, то по формуле (2) можно оценить величину константы обменного взаимодействия  $J_{pd} = 0,22$  эВ·нм<sup>3</sup> (0,19 эВ·нм<sup>3</sup>) для образца с 0,43 ат.% (0,23 ат.%) Cr. Эта величина того же порядка, что использованная Jungwirth для  $Mn_xGa_{1-x}As$  [56]. Величину обменной энергии можно оценить, умножив полученные значения на концентрацию дырок  $p$ . Использовав значения из табл. 1, получим величину менее 10 мэВ, что меньше значений для разбавленных магнитных полупроводников III–V [59].

### 3.5. Термоэдс

Во всех образцах измеряли коэффициент Зеебека  $Z$ . Зависимости  $Z(T)$  приведены на рис. 19. При

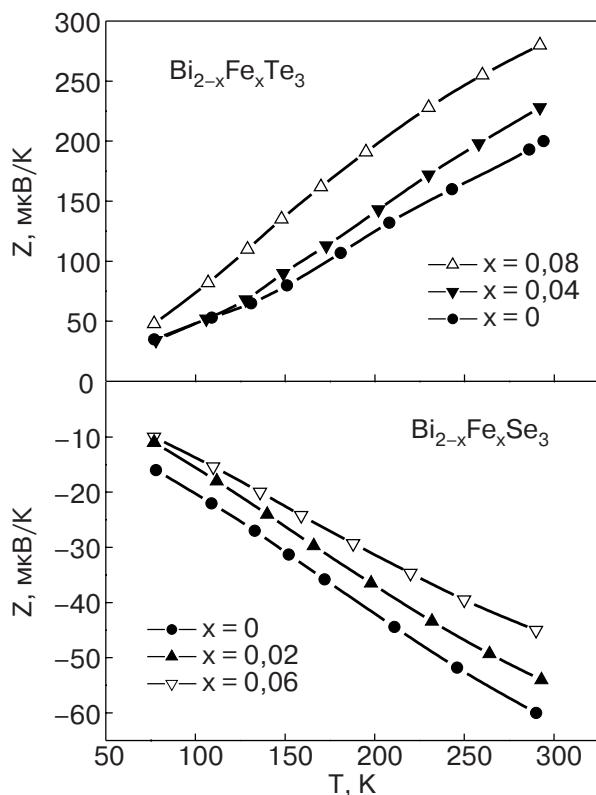


Рис. 19. Температурные зависимости коэффициента Зеебека  $Z$  для  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  и  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ , с различным содержанием Fe.

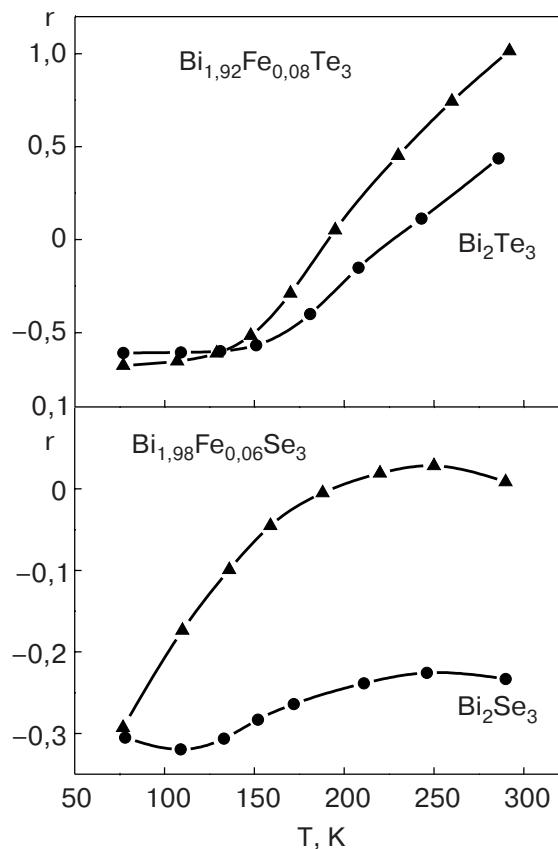


Рис. 20. Температурные зависимости параметра рассеяния  $r$  для  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ .

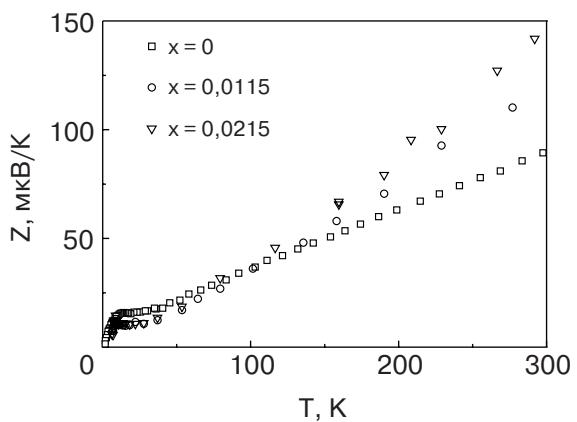


Рис. 21. Температурная зависимость коэффициента Зеебека  $Z$  для образцов  $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  с различным содержанием хрома.

300 К при легировании Fe коэффициент  $Z$  увеличивается в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ , в то время как в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$  он уменьшается. Термоэдс изменяется почти линейно при понижении температуры. Теоретически зависимость описывается формулой

$$\alpha(T) = \frac{k_B}{e} \left( \frac{(2r+5)}{(2r+3)} \frac{F_{r+3/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right), \quad (4)$$

где  $\eta = E_F/k_B T$  — приведенная энергия Ферми,  $F_r(\eta) = \int [x^r / (e^{x-\eta} + 1)] dx$  — интеграл Ферми и  $r$  — параметр рассеяния:  $r = -1/2$  для акустических фононов,  $r = 1/2$  для рассеяния на полярных оптических и  $r = 3/2$  для рассеяния на ионизированных примесях.

По данным рис. 21 можно построить температурную зависимость  $r$ , приведенную на рис. 20. Как видно, параметр рассеяния зависит от температуры и степени легирования.

Получена температурная зависимость коэффициента Зеебека  $Z$  для  $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ . Термоэдс увели-

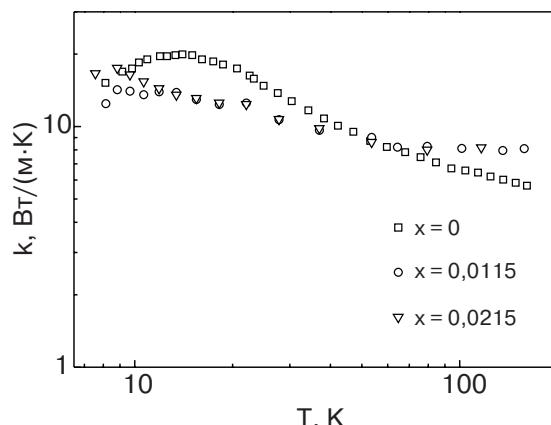


Рис. 22. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $k$  для образцов  $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  с различным содержанием хрома.

чивается с ростом температуры (рис. 21). В области температур 10–15 К в зависимости  $Z(T)$  наблюдается пик, соответствующий пику теплопроводности (рис. 22) и связанный с фононным увлечением.

Как следует из рис. 22, термоэдс легированных хромом образцов при  $T > 100$  К существенно превышает термоэдс нелегированного образца.

## Заключение

Таким образом, основные экспериментальные результаты можно сформулировать следующим образом: в структурах с квантовой ямой, слоем квантовых точек и ионно-имплантированных на кривой зависимости намагниченности от магнитного поля наблюдается гистерезис вплоть до температур 400 К (ограничение СКВИД-магнитометра); связанный с образованием в образце твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  и кластеров  $\text{MnAs}$ ,  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . Наблюдается аномальный эффект Холла, причем в ионно-имплантированных образцах до  $\approx 200$  К (что существенно превосходит данные для образцов с квантовой ямой).

Синтезирован новый класс полумагнитных полупроводников  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ . Обнаружен переход в ферромагнитное состояние, температура перехода  $T_C$  увеличивается с ростом содержания железа или хрома.

Работа поддержана РФФИ, гранты 05–02–16624а и 05–02–17029а.

1. I. Zutic, O. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
2. В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новотворцов, В.Т. Калинников, *Изв. АН, Сер. химическая* №11, 2255 (2004).
3. Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев, *УФН* **175**, 629 (2005).
4. H. Ohno, *Science* **291**, 840 (2001).
5. A.M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, *Phys. Rev.* **B67**, 241308R (2003).
6. В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, К. Киндо, Е. Нарюми, К. Суга, П. Лостак, П. Сванда, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 396 (2001).
7. В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, Э. Брюк, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 426 (2005).
8. V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, V.G. Kytin, and A. de Visser, *JMMM* **272**, 1991 (2004).
9. F. Matsukura, D. Chiba, Y. Ohno, T. Dietl, and H. Ohno, *Physica* **E16**, 104 (2003).
10. A.M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017201 (2005).
11. В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, К.И. Маслаков, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, В.В. Польский, *ЖЭТФ* **127**, 838 (2005).
12. Timm, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1865 (2003).
13. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).

14. H. Ohno, *Physica* **B376**, 19 (2006).
15. B. Lee, T. Jungwirth, and A.H. MacDonald, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 393 (2002).
16. P.M. Krstajic, F.M. Peeters, V.A. Ivanov, V. Fleurov, and K. Kikoin, *Phys. Rev.* **B70**, 195215 (2004).
17. Е.З. Мейлихов, *ЖЭТФ* **115**, 1484 (1999).
18. T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masen, J. Kucera, and A.T. MacDonald, *cond-mat* /0603380 (2006).
19. K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. Gallager, *cond-mat* /0411475.
20. С.В. Гуденко, Б.А. Аронзон, В.А. Иванов, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 591 (2005).
21. M. Tanaka, J.P. Harbison, J. De Boeck, T. Sands, B. Philips, T.L. Cheeks, and V.G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1565 (1993).
22. В.А. Кульбачинский, В.А. Рогозин, Р.А. Лунин, А.А. Белов, А.Л. Карузский, А.В. Пересторонин, А.В. Здоровейщев, *ФТП* **39**, 1354 (2005).
23. A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, and Y. Sugawara, *Solid State Commun.* **103**, 209 (1997).
24. J. Wang, G. Cao, and Y. Li, *Materials Research Bulletin* **38**, 1645 (2003).
25. Sh.U. Yuldashev, Y. Shon, Y. H. Kwon, D.J. Fu, D.Y. Kim, H.J. Kim, and T.W. Kang, and X. Fan, *J. Appl. Phys.* **90**, 3004 (2001).
26. T. Dietl, H. Ohno, et al., *Science* **287**, 1019 (2000).
27. K. Onomitsu, H. Fukui, T. Maeda, Y. Hirayama, and Y. Horikoshi, *J. Cryst. Growth* **278**, 699 (2005).
28. K. Onomitsu, H. Fukui, T. Maeda, Y. Hirayama, and Y. Horikoshi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B22(4)**, 1746 (2004).
29. N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, S.N.G. Chu, and R.G. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107203 (2002).
30. O.D.D. Couto, Jr., M.J.S.P. Brasil, F. Iikawa, et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071906 (2005).
31. C. Chen, M. Cai, X. Wang, S. Xu, M. Zhang, X. Ding, and Y. Sun, *J. Appl. Phys.* **87**, 5636 (2000).
32. Y. Shon, Y.S. Park, K.J. Chung, D.J. Fu, D.Y. Kim, H.S. Kim, H.J. Kim, T.W. Kang, Yongmin Kim, X.J. Fan, and Y.J. Park, *J. Appl. Phys.* **96**, 7022 (2004).
33. H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 398 (1999).
34. P.A. Korzhavyi, I.A. Abrikosov, and E.A. Smirnova, et al, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 187202 (2002).
35. A. Wolos, M. Kaminska, M. Palczewska, A. Twardowski, X. Liu, T. Wojtowicz, and J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **96**, 530 (2004).
36. J.P. de Souza, Yu.A. Danilov, and H. Boudinov, *Radiation Effects and Defects in Solids* **147**, 109 (1998).
37. F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, *Phys. Rev.* **B57**, R2037 (1998).
38. H. Ohno and F. Matsukura, *Solid State Commun.* **117**, 179 (2001).
39. X. Chen, M. Na, M. Cheon, S. Wang, H. Luo, B.D. McCombe, X. Liu, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, J.K. Fur-

- dyna, S.J. Potashnik, and P. Schiffer, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 511 (2002).
40. K.W. Edmonds, R.P. Campion, K.-Y. Wang, A.C. Neumann, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, and P.C. Main, *J. Appl. Phys.* **93**, 6787 (2003).
41. F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawa, *Phys. Rev.* **B57**, R2037 (1998).
42. T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
43. D. Serrate, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, and J. Galibert, *Phys. Rev.* **B71**, 104409–1 (2005).
44. V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, P. Lostak, and J. Horak, *Phys. Rev.* **B52**, 10915 (1995).
45. N.B. Brandt and V.A. Kulbachinskii, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 907 (1992).
46. В.А. Кульбачинский, Х. Озаки, Й. Миахара, К. Фунагай, *ЖЭТФ* **124**, №6(12), 1358 (2003).
47. В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, В.Г. Кытин, П. Лостак, Ч. Драшар, А. де Виссер, *ЖЭТФ* **117**, 1242 (2000).
48. V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminsky, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, P. Lostak, and P. Svanda, *Phys. Lett.* **A285**, 173 (2001).
49. V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminsky, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, P. Lostak, and P. Svanda, *Physica* **B311**, 292 (2002).
50. J.S. Dyck, Wei Chen, P. Hajek, P. Lostak, and C. Uher, *Physica* **B312**, 820 (2002).
51. J. Choi, S. Choi, Jiyoun Choi, Y. Park, H.-M. Park, H.-W. Lee, B.-C. Woo, and S. Cho, *Phys. Status Solidi (b)* **241**, 1541 (2004).
52. M. El Khaldi, M. Averous, S. Charar, C. Fau, G. Brun, H. Ghoumari-Bouanani, and J. Deportes, *Phys. Rev.* **B49**, 1711 (1994).
53. J.S. Dyck, P. Svanda, P. LoSt'ak, J. Horak, W. Chen, and C. Uher, *J. Appl. Phys.* **94**, 7631 (2003).
54. V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, G.R. Wu, P. Lostak, and H. Hajek, *Phys. Status Solidi (b)* **229**, 1467 (2002).
55. P.M. Krstajic, F.M. Peeters, V.A. Ivanov, V. Flerov, and K. Kikoin, *Phys. Rev.* **B70**, 195215 (2004).
56. T. Jungwirth, W.A. Atkinson, B.H. Lee, and A.H. MacDonald, *Phys. Rev.* **B59**, 9818 (1999).
57. T. Jungwirth, J. Konig, J. Sinova, J. Kucera, and A.H. MacDonald, *Phys. Rev.* **B66**, 012402 (2002).
58. T. Jungwirth, J. Mašek, Jairo Sinova, and A.H. MacDonald, *Phys. Rev.* **B68**, 161202(R) (2003).
59. T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev.* **B63**, 195205 (2001).

### Transport, magnetotransport and ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors

V.A. Kulbachinskii, P.V. Gurin, P.M. Tarasov, A.B. Davydov, Yu.A. Danilov, and O.V. Vikhrova

Magnetic properties, Hall effect and magnetoresistance of different diluted magnetic semiconductors are discussed. Four type of samples have been investigated: structures with a quantum well of  $In_{1-x}Ga_xAs$ , delta-doped by Mn; quantum dot layers of InAs in the GaAs matrix delta-doped by Mn; Mn and Mg ion-implanted by structures of GaAs; thermoelectrics  $Bi_2Te_3<Fe>$  and  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ . The influence of ferromagnetic phase in the systems investigated on transport, Hall effect and low-temperature negative magnetoresistance is studied. The effects of Fe and Cr magnetic impurities on Zebeck coefficient and thermal conductivity in  $Bi_2Te_3<Fe>$  and  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$  is examined.

PACS: 71.55.Eq III-V semiconductors;  
 72.20.My Galvanomagnetic and other magnetotransport effects;  
 72.25.Dc Spin polarized transport in semiconductors;  
 72.80.Ey III-V and II-VI semiconductors.

Keywords: diluted magnetic semiconductors, ferromagnetism, anomalous Hall effect, magnetoresistance, colossal magnetoresistance.