

## Ферромагнетизм в фазах высокого давления $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$

М. В. Кондрин<sup>1)</sup>, С. В. Попова, В. Р. Гизатуллин, О. А. Сазанова, Н. В. Каляева, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин,  
С. А. Гудошников<sup>+</sup>, Ю. В. Прохорова<sup>+</sup>

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская область, Россия

<sup>+</sup> Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн РАН, 142190 Троицк, Московская область, Россия

Поступила в редакцию 10 июля 2006 г.

Исследованы электрофизические и магнитные свойства недавно открытых фаз высокого давления в системе GaSb-Mn с простой кубической и тетрагональной структурой. Показано, что образцы со структурой примитивного куба при низких температурах находятся в ферромагнитном состоянии, причем температура Кюри зависит от исходной концентрации марганца и достигает  $T_c = 280$  К для  $x = 0.6$ . Установлено, что для концентрации марганца  $x \leq 0.5$  эти образцы находятся в полупроводниковом состоянии с сильной примесной проводимостью и переходят в металлическое состояние при увеличении  $x$ . Фаза GaSbMn с тетрагональной структурой обладает ферромагнитными свойствами вплоть до температур  $T \sim 450$  К (при которых начинается распад фазы) и проявляет металлические свойства. Найденные величины намагниченности при  $T = 77.3$  К составляют  $M = 0.58 \mu_B$  и  $0.28 \mu_B$  в пересчете на ион марганца для простой кубической и тетрагональной фаз, соответственно.

PACS: 75.50.Pp, 78.30.Fs, 78.66.Fd

В последние годы большое внимание уделяется поиску новых материалов для спинтроники – электроники, использующей спин-поляризованный электронный транспорт для передачи сигналов и магнитное поле для их модулирования. Перспективными в этом отношении являются материалы, обладающие одновременно как полупроводниковыми, так и ферромагнитными свойствами, что позволяет создавать на их основе слоистые структуры с гигантским магнетосопротивлением. С точки зрения синтеза, наиболее привлекательными являются полупроводники группы  $A_3B_5$  с магнитными ионами в качестве допирующего элемента. Однако до сих пор практическое использование таких соединений затруднено из-за низкой температуры (существенно ниже комнатной) перехода в ферромагнитное состояние. К настоящему моменту наиболее широко исследованы свойства  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  с максимальной температурой Кюри  $T_c = 110$  К [1] и внимание исследователей направлено, в основном, на поиск новых соединений аналогичного типа с замещением элемента III группы на ион Mn [2, 3]. Среди объектов такого рода можно упомянуть пленки  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{Sb}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ , которые обладают ферромагнитным упорядочением при низких температурах.

В данной работе исследованы электрофизические и магнитные свойства соединений в системе GaSb-Mn, синтезированных в условиях высокого давле-

ния. При нормальных условиях кристаллическая фаза GaSb-I обладает полупроводниковыми свойствами, и при повышении давления наблюдается переход в металлическую фазу высокого давления GaSb-II. Исследования на пленках  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{Sb}$ , выполненные в [4, 5], дают противоречивую информацию о магнитных свойствах этих пленок. В частности, температура Кюри перехода в ферромагнитное состояние по разным источникам варьируется в диапазоне  $T_c = 20 \div 40$  К. При этом следует учитывать, что существует два ферромагнитных соединения MnSb и MnSb<sub>2</sub> с высокими критическими температурами перехода в ферромагнитное состояние  $T_c = 587$  К и 550 К, соответственно [6], которые могут присутствовать в виде примесей в тройной системе  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{Sb}$ .

В работе [7] были обнаружены две ранее неизвестные фазы высокого давления  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$ , существенно отличающиеся между собой по структуре и магнитным свойствам. Согласно [7], структура образцов при синтезе в окрестности давлений порядка 6 ГПа главным образом определяется температурой синтеза  $T_{\text{syn}}$ . При температурах  $T_{\text{syn}} < 470$  К, по-видимому, происходит образование твердых растворов со структурой сфалерита (аналогичной структуре GaSb-I), которые не обладают магнитными свойствами. Дальнейшее повышение температуры до  $T_{\text{syn}} = 690 \div 870$  К приводит к синтезу фазы с тетрагональной структурой типа CuAl<sub>2</sub>. В узкой промежуточной области температур синтеза  $T_{\text{syn}} = 620 \div 670$  К образуется простая кубическая фа-

<sup>1)</sup> e-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

за. В данной статье будут рассмотрены магнитные и электрофизические свойства двух последних типов соединений  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{Sb}$ , синтезированных путем заковки под давлением.

Синтез образцов и их структурная идентификация проводились согласно методике, описанной в [7]. Для измерения сопротивления был использован четырехконтактный метод Ван-дер-Пау, а для измерения магнитной восприимчивости на переменном токе ( $f = 500$  Гц) применялась индуктивная схема. В последнем случае регистрация сигналов осуществлялась с помощью быстрого аналого-цифрового преобразователя LCard (максимальная частота дискретизации  $f_{\text{дискр.}} = 400$  кГц) с последующим программно реализованным синхронным детектированием полезного сигнала.

Помимо индуктивного метода измерения магнитной восприимчивости, были использованы также два других экспериментальных метода измерения магнитных свойств. Были проведены измерения гистерезисных кривых образцов на вибрационном магнитометре при фиксированных температурах 300 К (комнатная температура) и 77.3 К (жидкий азот). Для измерения локальных магнитных полей рассеяния применялся сканирующий СКВИД микроскопа (ССМ-77) [8]. В качестве датчика в ССМ-77 использовался высокотемпературный СКВИД постоянного тока с эффективной площадью  $3000 \text{ мкм}^2$  и чувствительностью по магнитному полю  $100 \text{ мкЭ/Гц}^{1/2}$ . Измерения проводились при температуре 77.3 К (жидкий азот) внутри пермаллового экрана.

Варьируя концентрацию исходной смеси, получили образцы  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$  со структурой примитивного куба с концентрацией марганца  $x = 0.1 \div 0.7$  (период элементарной ячейки  $a = 2.944 \div 2.951 \text{ \AA}$ )<sup>2)</sup>.

Зависимости удельного сопротивления от температуры для нескольких образцов с концентрацией марганца, лежащей в указанных выше пределах, приведены на рис.1(a)–(d). Образцы с низкой концентрацией марганца ( $x \leq 0.5$ ) обладают достаточно высоким уровнем сопротивления  $\rho \sim 10^{-1}$  Ом·см, слабо зависящем от температуры. Температурная зависимость при этом оказывается немонотонной и образует широкий максимум в области температур  $T = 100\text{--}200$  К. Для образцов с концентрацией  $x > 0.5$  наблюдается существенно более низкое значение сопротивления  $\rho \sim 10^{-4}$  Ом·см, причем температурная зависимость сопротивления имеет металлический тип, характеризующийся уменьшением величин

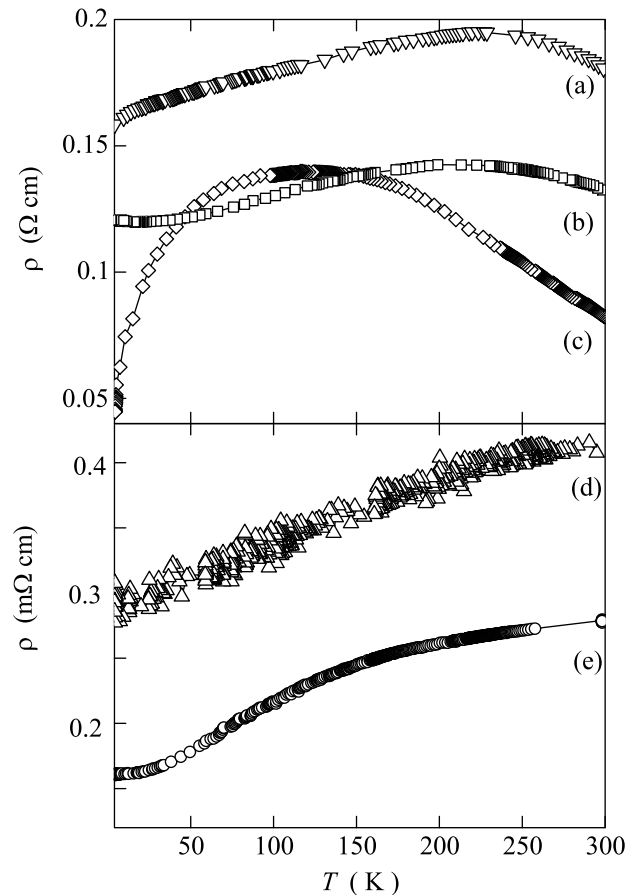


Рис.1. Сопротивление образцов фаз высокого давления  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$  с различной структурой и концентрацией марганца. Простая кубическая структура: (a)  $x = 0.1$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.5$ , (d)  $x = 0.6$ . Тетрагональная фаза  $\text{GaSbMn}$  – (e)

ны сопротивления при понижении температуры. В области низких температур для всех образцов с простой кубической структурой наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние, что хорошо видно из температурных зависимостей магнитной восприимчивости на рис.2. Особенность, наблюдаемая на этих зависимостях, обусловлена изменением намагниченности при ферромагнитном переходе. Причем, как видно из рисунка, температура Кюри изменяется от  $T_c = 220$  К для  $x = 0.1$  до  $T_c = 280$  К для  $x = 0.6$ . Существование магнитного упорядочения при низких температурах и остаточной намагниченности подтверждается измерениями, проведенными на вибрационном магнитометре и СКВИД-микроскопе. Для образца  $(\text{GaSb})_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  гистерезисные кривые, измеренные при температуре  $T = 300$  К и  $T = 77.3$  К, представлены на рис.3. При  $T = 300$  К наблюдается парамагнитный отклик, в то время как при азотных температурах намагниченность образ-

<sup>2)</sup>Приведенные выше концентрации относятся только к составу исходной смеси.

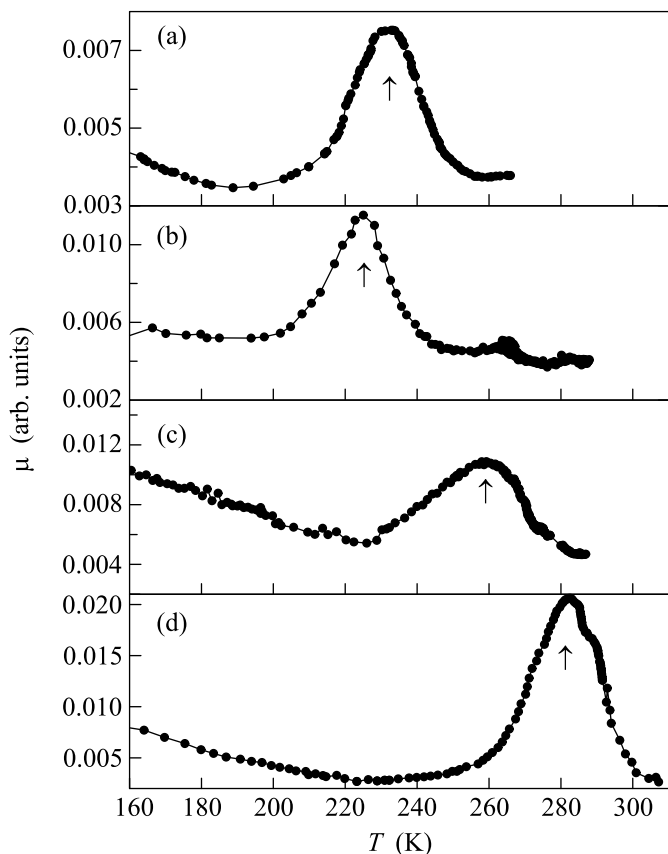


Рис.2. Относительная магнитная восприимчивость образцов простой кубической фазы  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$  с различной концентрацией марганца: (a)  $x = 0.1$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.5$ , (d)  $x = 0.6$ . Стрелками показаны температуры Кюри

ца в тех же полях увеличивается в 30 раз и имеет гистерезисный вид, характерный для ферромагнетиков. При этом оценка остаточной намагниченности, полученная из данных рис.3, дает величину  $0.58 \mu_B$  на ион Mn.

Результаты, полученные при измерениях с помощью ССМ-77 для образца  $(\text{GaSb})_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ , показаны на рис.4. На рисунке приведено магнитное изображение образца, представляющее собой распределение нормальной компоненты магнитного поля на расстоянии 700 мкм от поверхности образца. Данное распределение поля измерено при температуре 77.3 К после охлаждения образца от 300 до 77.3 К в остаточном магнитном поле экрана, менее 1 мЭ, и характеризует спонтанную намагниченность образца в области нулевых значений внешнего магнитного поля. Приложение небольшого внешнего магнитного поля, параллельного оси  $Y$ , приводило к резкому увеличению измеряемой нормальной компоненты поля образца. Полученные результаты хорошо согласуются с изме-

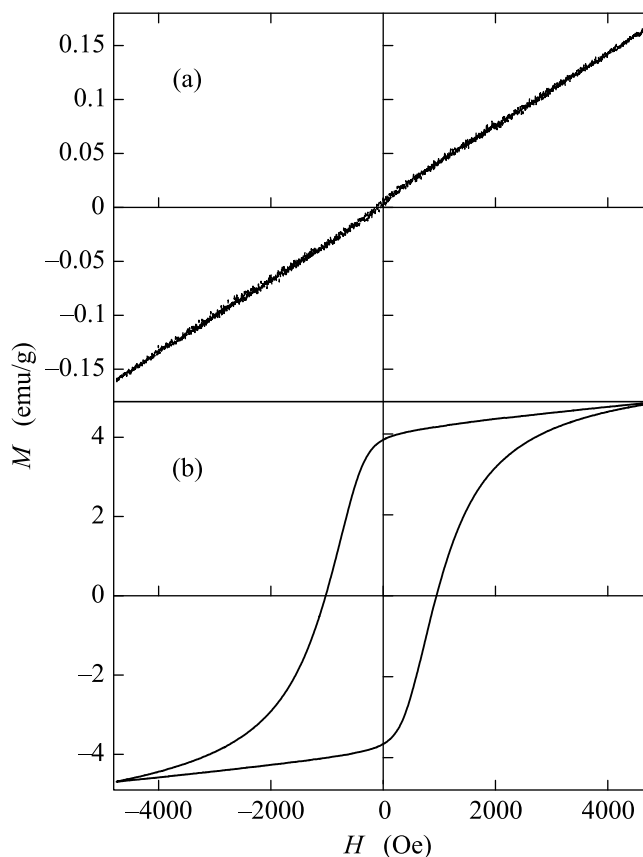


Рис.3. Кривые намагничивания для образца  $(\text{GaSb})_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  с простой кубической структурой при комнатной температуре – (a) и  $T = 77.3 \text{ K}$  – (b)

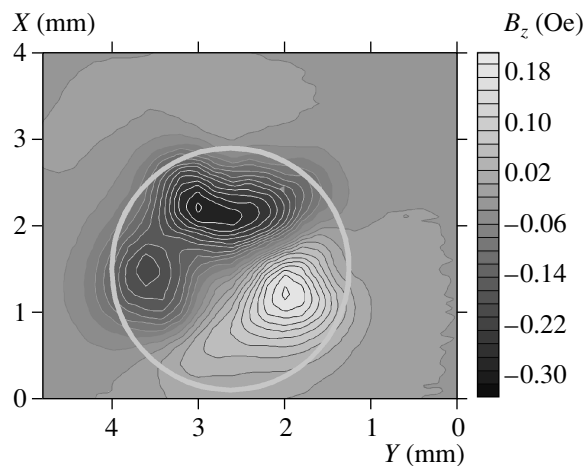


Рис.4. Распределение вертикальной компоненты магнитного поля у поверхности образца, полученное в СКВИД микроскопе ССМ-77. Жирной линией отмечены геометрические границы образца

рениями на вибромагнитометре и подтверждают наличие ферромагнитного упорядочения в образце при 77.3 К.

Интересно сравнить величину проводимости, наблюдаемой в системе  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$ , с величиной минимальной металлической проводимости, которую можно было бы ожидать в этой системе. Немонотонная зависимость сопротивления от температуры характерна для плохих металлов в окрестности перехода металл – изолятор, когда доминирующим каналом рассеяния является рассеяние на примесях. Формула Друде для проводимости дает оценку снизу для металлической проводимости, которую можно получить в приближении газовой модели для носителей заряда [9]:

$$\sigma_0 = (3\pi^2)^{-2/3} (e^2/\hbar) n^{1/3}. \quad (1)$$

Оценка снизу для концентрации носителей заряда  $n$  следует из известного параметра кристаллической решетки и из предположения, что каждый из ионов марганца дает по одному электрону проводимости. Иными словами, концентрация носителей связана с параметром решетки и концентрацией Mn формулой  $n \sim x/a^3$ . Таким образом для сопротивления  $\rho_0 = 1/\sigma_0$  получаются значения в диапазоне от  $\rho_0 = 0.0025$  Ом·см для образцов с концентрацией  $x = 0.1$  до  $\rho_0 = 0.0015$  Ом·см для образца с  $x = 0.5$ . Однако эта величина почти на два порядка меньше, чем наблюдаемый в действительности уровень сопротивления образцов с низкой концентрацией марганца ( $x \leq 0.5$ ), но в то же время существенно выше сопротивления образцов  $(\text{GaSb})_{0.4}\text{Mn}_{0.6}$ .

Таким образом, из этой качественной модели можно сделать вывод, что увеличение концентрации марганца приводит к переходу металл-изолятор в области концентраций  $x \sim 0.5$ , причем для образцов с низкой концентрацией марганца электронный транспорт происходит по примесной зоне, образованной ионами марганца. Увеличение концентрации марганца приведет к уширению примесной зоны и “металлизации” электронного спектра  $(\text{GaSb})_{1-x}\text{Mn}_x$ , что приводит к резкому уменьшению значений сопротивления для образцов с концентрацией марганца  $x > 0.5$ .

Фаза GaSbMn с тетрагональной структурой типа  $\text{CuAl}_2$  (периоды элементарной ячейки  $a = 6.426 \pm 0.004$  Å,  $c = 5.349 \pm 0.004$  Å) ферромагнитна при комнатной температуре. Было также установлено, что в области температур  $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$  перехода в парамагнитное состояние не происходит. Повышение температуры  $T > 450 \text{ K}$  приводит к распаду этой фазы с образованием в качестве одного из продуктов распада ферромагнитного соединения MnSb, что приводит к еще большему усилению ферромагнитных свойств. Зависимость намагниченности от магнитного поля при комнатной и азотной темпе-

ратуре приведена на рис.5. Из этих данных следует оценка остаточной намагниченности, которая дает

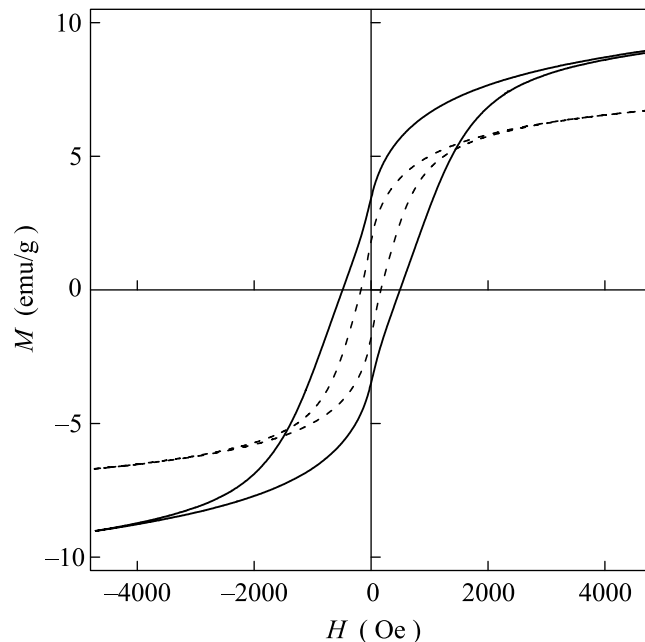


Рис.5. Кривые намагничивания для образца GaSbMn с тетрагональной структурой при комнатной температуре и  $T = 77.3 \text{ K}$  (пунктирные и сплошные линии, соответственно)

величину магнитного момента  $M = 0.28 \mu_B$  на ион марганца. Проводимость этих соединений оказывается сравнимой по величине с сопротивлением простой кубической фазы с  $x = 0.6$  и составляет величину порядка  $\rho = 10^{-4}$  Ом·см (рис.1,е). Вместе с тем зависимость сопротивления от температуры оказывается более сильной и отношение  $\rho(300 \text{ K})/\rho(4.2 \text{ K}) \sim 2$ . Можно предположить, что для тетрагональной фазы вклад в сопротивление вносит не только рассеяние на примесях (как в случае простой кубической фазы), но и фононное рассеяние, что приводит к линейному по температуре вкладу в удельное сопротивление.

Таким образом, высокое давление приводит к формированию новых ферромагнитных фаз в системе GaSbMn с высокими значениями температуры Кюри, близкими или превышающими комнатную температуру. Наибольший интерес представляют твердые растворы со структурой примитивного куба, которые образуются в широком диапазоне концентраций марганца, причем варьирование исходной концентрации марганца позволяет управлять не только магнитными, но и транспортными свойствами этих соединений. Увеличение концентрации марганца приводит, с одной стороны, к усилению ферромагнитных свойств, что выражается в росте температуры ферромагнитного перехода от  $T_c = 230 \text{ K}$  для  $x = 0.1$  до

$T_c = 280$  К для  $x = 0.6$ , а с другой, – к значительному уменьшению удельного сопротивления в этом диапазоне концентраций. Фаза с тетрагональной структурой типа  $\text{CuAl}_2$  оказывается ферромагнитной во всей своей области стабильности ( $T < 450$  К) и обладает металлическим типом проводимости.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 05-02-16596 и # 04-02-16308), программы Президиума РАН и Фонда содействия отечественной науке.

1. H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
2. A. H. MacDonald, P. Schiffer, and N. Samarth, *Nature Materials* **4**, 195 (2005).
3. T. Jungwirth, J. König, J. Sinova et al., *Phys. Rev. B* **66**, 012402 (2002).
4. X. Chen, M. Na, M. Cheon et al., *Appl. Phys. Letters* **81**, 511 (2002).
5. E. Abe, F. Matsukura, H. Yasuda et al., *Physica E* **7**, 981 (2000).
6. *Физические величины*, под ред. И. К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976.
7. С. В. Попова, О. А. Сазанова, В. В. Бражкин и др., *ФТТ* (в печати).
8. С. А. Гудошников, Л. В. Матвеев, В. В. Мигулин, *Радио и Электроника* **46**, 793 (2001).
9. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, М.: Физматлит, 2003.