

The influence of alloying GeTe with Sn and Mn on magnetic interactions and magnetotransport effects

Wpływ stopowania kryształów GeTe jonami Sn i Mn na oddziaływania magnetyczne i efekty magnetotransportowe

ABSTRAKT

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat szybki rozwój oparty na spintronice metali (wykorzystującej zarówno ładunek, jak i spin elektronów) był możliwy dzięki znacznym postępem wysiłki związane z wykrywaniem zjawiska gigantycznego magnetooporu w cienkich warstwach metalicznych [1,2]. Wśród wielu zastosowań kilka oczywistych to magnetyczne dyski twarde, pamięci magnetyczne o dostępie swobodnym [3,4], pamięci typu „race-track” [5], nanooscylatory z transferem spinu [6] i wiele innych. Dążenie do opracowania ferromagnetycznych materiałów półprzewodnikowych pracujących w temperaturze pokojowej, które mogłyby umożliwić realizację wysoce pożądanego zastosowań spintronicznych półprzewodników, było przedmiotem szeroko zakrojonych badań. Oprócz odpowiedników wśród metali badania nad spintroniką półprzewodników są bardzo obiecujące z kilku powodów, m.in. czasy koherencji spinu w temperaturze pokojowej są niezwykle długie i około trzy razy dłuższe w spintronice półprzewodnikowej niż w urządzeniach spintronicznych bazujących na metalach [7], ruch pakietów gęstości spinowej w półprzewodnikach jest szybszy w porównaniu do metali [8], elektryczne sterowanie uporządkowaniem ferromagnetycznym jest możliwy m.in. w półprzewodnikach [9]. Rodzina rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, w których paramagnetyczne jony magnetyczne, takie jak Mn, są wbudowane w sieć krystaliczną półprzewodnika, została po raz pierwszy utworzona w połowie XX wieku w celu zintegrowania właściwości elektrycznych i magnetycznych różnych materiałów w roztwór stały typu $A^{II}MnB^{VI}$ [10–12]. Był to ważny krok w kierunku wywołania uporządkowania magnetycznego w sieci półprzewodnikowej za pomocą losowo rozmieszczonych jonów Mn, co ostatecznie położyło podwaliny pod spintronikę półprzewodnikową. Ten nowy projekt materiałów zapoczątkował rozległy obszar badań, który szybko rozszerzył się na najnowocześniejsze materiały, takie jak cienkie warstwy grup pierwiastków (II-VI) $Cd_{1-y}Mn_yTe$ [13], (III-V) $Ga_{1-y}Mn_yAs$ i $In_{1-y}Mn_yAs$ [14,15] i innych. Ponadto opracowano tlenki/azotki o szerokiej przerwie energetycznej należące do grup (II-VI) i (III-V) zawierające metale przejściowe, np. $Zn_{1-y}Mn_yO$ [16] iczy też $Ga_{1-y}Mn_yN$ [17]. Oprócz wyżej

wymienionych materiałów, odkrycie ferromagnetyzmu w domieszkowanych Mn półprzewodnikach IV-VI o wąskim paśmie wzbronionym, takich jak $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ [18], $\text{Ge}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ [19] i $\text{Sn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ [20] dało więcej możliwości w zakresie badania spintroniki półprzewodników. Jednym z najważniejszych kamieni milowych w zakresie spintroniki półprzewodników mogących pracować w temperaturze pokojowej był rozwój epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw, takich jak $\text{Ga}_{1-y}\text{Mn}_y\text{As}$, z ferromagnetyczną temperaturą Curie, $T_C \approx 200$ K, uzyskiwaną dla tych próbek przetwarzanych z wykorzystaniem modelowania nanostruktur [21]. Ponadto cienkie warstwy epitaksjalne $\text{Ge}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ osiągnęły ferromagnetyczną temperaturę Curie do $T_C = 200$ K dla $y = 0,5$, co czyni ten materiał bardzo obiecującym kandydatem do spintroniki półprzewodników mogących pracować w temperaturze pokojowej [22].

Oprócz porządku ferromagnetycznego, niektórzy przedstawiciele materiałów IV-VI o wąskim paśmie wzbronionym, np. GeTe ($E_g \approx 0,6 - 0,7$ eV) [23,24] i SnTe ($E_g \approx 0,18$ eV) [25] posiadają interesujące właściwości, takie jak spontaniczna ferroelektryczność dla GeTe występująca poniżej $T \approx 720$ K, która powstaje z fazy romboedrycznej o niskiej symetrii [24], natomiast dla warstwowego SnTe ferroelektryczna temperatura krytyczna została podniesiona z $T \approx 98$ K do temperatury pokojowej [26], w SnTe zaobserwowano topologiczne stany brzegowe [27], wysokotemperaturowe właściwości termoelektryczne SnTe [28] i GeTe [29] są ważne z punktu widzenia zastosowań, a kontrolę tekstury spinu uzyskano poprzez polaryzację ferroelektryczną [30]. Dzięki powyższym ekscytującym cechom stopy półprzewodników IV-VI z jonami magnetycznymi oferują szeroką gamę możliwości w zakresie wytwarzania energooszczędnych półprzewodników do zastosowań w spintronice. Co więcej, połączenie uporządkowania ferromagnetycznego i ferroelektrycznych może prowadzić odpowiednio do efektów rozszczepienia Zeemana i rozszczepienia typu Rashby w jednym układzie [31]. Dlatego też rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne, takie jak $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ badane w tej rozprawie, oferują ekscytujące możliwości w kierunku spektakularnych odkryć związanych z wzajemnym oddziaływaniem stanów elektronowych, spinowymi/orbitalnymi stopniami swobody oraz sprzężeniem między uporządkowaniem ferroelektrycznym i ferromagnetycznym [31].

W niniejszej rozprawie przeprowadzono kompleksową charaktetyzację strukturalną, a następnie szczegółowe badania właściwości magnetycznych i elektronowych kryształów $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. Najważniejszym celem tej pracy było zbadanie i pokazanie możliwości kontroli porządku magnetycznego indukowanego przez jony paramagnetyczne Mn i diamagnetyczne Sn, rozpraszanie nośników ładunków w niskiej temperaturze oraz zjawiska lokalizacji w niskich temperaturach. Wzrost zawartości Sn w kryształach $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ spowodował przejście od polarnej symetrii romboedrycznej (R3m) odkształconej w kierunku $\langle 111 \rangle$ do współistnienia faz romboedrycznych i soli kamiennej (Fm-3m) i ostatecznie do czystej fazy soli kuchennej (Fm-3m) dla najwyższych zawartości jonów Sn i Mn. W niskich granicach zawartości Mn $y \leq 0,04$ kryształy zachowują się jak paramagnetyki aż do temperatury

ciekłego helu. W krysztalach $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ o znacznej zawartości Sn wykazywały duże zróżnicowanie natury uporządkowania magnetycznego. Zaobserwowano stan magnetycznie sfrustrowany o właściwościach zbliżonych do kanonicznego szkła spinowego na poziomie pośrednim $y \approx 0,05$, stan szkła klasterowego dla $0,052 \leq y \leq 0,07$, a porządek ferromagnetyczny przy wyższych zawartościach Mn. Pojawienie się stanu szkła-klasterowego można uzasadnić prawami fenomenologicznymi, wykorzystując zarówno statyczne, jak i dynamiczne wyniki magnetometryczne. Analiza dynamiki spinów i bariery potencjału pokazuje, że stan szkła-klasterowego składa się z małych zamrożonych klastrów przypominających ferromagnetyki, z czasem relaksacji spinu tuż powyżej granicy szkła spinowego. Podwójne maksimum dynamicznej podatności magnetycznej obserwowane dla krysztalu o $x \approx 0,2$, $y = 0,06$ objawiały się maksimum zależnym od częstotliwości przy $T \approx 21,5$ K, które przesuwa się do wyższych wartości wraz ze wzrostem częstotliwości. Drugie maksimum w $T \approx 8$ K jest niezależne od zmian częstotliwości przyłożonego pola magnetycznego. Maksimum niezależne od częstotliwości można przypisać klastrom podobnym do ferromagnetycznych. Ta zmiana w zachowaniu maksimum podatności dla kilku Kelvinów odzwierciedla, że klaster magnetyczny mogą mieć różne rozmiary. Klaster magnetyczny zmieniają się z małych (maksimum podatności magnetycznej zależne od częstotliwości) do stosunkowo dużych rozmiarów, co przeciwdziała wszelkim zmianom maksimum podatności w skali temperatury wraz ze zmianami częstotliwości. Poza tym subliniowa zależność efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} od stężenia Mn sugeruje, że na kontrolę oddziaływań magnetycznych wpływa zarówno zawartość Mn, jak i Sn. Pojawienie się ferromagnetycznych klastrów Mn jest odpowiedzialne za powolną dynamikę spinów w krysztalach bogatych w Sn.

W drugiej części pracy przedstawiono badania magnetotransportu krysztalów $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ w zakresie temperatur $T \approx 1,6 - 300$ K, w funkcji pola magnetycznego do $|H| \leq 130$ kOe. Analizowane są mechanizmy rozpraszania odpowiedzialne za zależność rezystywności $\rho_{xx}(T)$ od temperatury i ruchliwość dziur przewodnictwa $\mu_h(T)$. W przypadku krysztalów $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ wyniki $\rho_{xx}(T)$ uwzględniają udział mieszanych mechanizmów rozpraszania, takich jak fonony i polarony. Krzywe $\mu_h(T)$ ujawniają również rozpraszanie fononowe nośników ładunku z modami optycznymi sieci polarnej z możliwym rozpraszaniem indukowanym polaronem w wysokich temperaturach. Na podstawie danych dotyczących magnetotransportu w silnych polach magnetycznych omówiono anomalną oporność Halla ze zmodyfikowanym prawem skalowania w celu oddzielenia mechanizmów rozpraszania resztkowego i zależnego od temperatury. Taka analiza pozwala na rozróżnienie parametrów wynikających z procesów rozpraszania resztkowego i fononowego związanych z rozpraszaniem skośnym oraz składnika kwadratowego pochodzącego z mechanizmu przeskoku bocznego lub mechanizmu wewnętrznego, którego nie można uzyskać przy użyciu konwencjonalnego skalowania.