Микроволновое магнитопоглощение в HgSe с примесью Со и Ni

© А.И. Вейнгер¹, И.В. Кочман^{1,¶}, Д.А. Фролов¹, В.И. Окулов², Т.Е. Говоркова², Л.Д. Паранчич³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,

620137 Екатеринбург, Россия

³ Черновицкий национальный университет,

58012 Черновцы, Украина

[¶] E-mail: kochman@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2019 г. В окончательной редакции 13 мая 2019 г. Принята к публикации 13 мая 2019 г.

> Изучены особенности магнитозависимого микроволнового поглощения в образцах HgSe, легированных примесью Со и Ni в различной концентрации. Обнаружены спектры электронного парамагнитного резонанса слабо взаимодействующих атомов Со и особенности изменения магнитопоглощения при переходе магнитного поля через нулевое значение. Определены основные параметры спектров электронного парамагнитного резонанса, температурные и угловые зависимости микроволнового поглощения в слабых полях.

> Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, HgSe, микроволновое поглощение, спонтанная намагниченность.

DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48299.9149

1. Введение

Ранее [1] мы проанализировали магнитные свойства монокристаллов HgSe с примесью железа, полученные из анализа электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спектров. Оказалось, что при концентрации примеси $\sim 10^{18} - 10^{19}$ см⁻³ в спектрах ЭПР наблюдаются особенности, которые указывают на упорядочение спинов ионов Fe³⁺ и возникновение слабой спонтанной намагниченности HgSe, обусловленной этой примесью. Одной из таких особенностей является аномальная температурная зависимость парамагнитной восприимчивости, которая на некотором участке температур подчиняется закону Кюри–Вейсса,

$$\chi = C/(T - \Theta), \tag{1}$$

где $\Theta > 0$ — поправка Вейсса, положительный знак которой указывает на появление слабой намагниченности материала.

Другая особенность состоит в искажении резонансных линий. Лоренцовские линии приобретают дайсоновскую форму. Как указано в работе [2], параллельное ориентирование спинов является необходимым, но недостаточным условием возникновения намагниченности. Необходимо также, чтобы спины обладали малой подвижностью или, другими словами, чтобы спины принадлежали достаточно тяжелым частицам. Зона, в которой находятся эти частицы, должна быть почти плоской. Именно такими свойствами, по-видимому, обладают *d*-электроны, которые находятся в узкой зоне и обладают малой подвижностью.

Исходя из этих особенностей, проанализированных в работе [1], в настоящей работе рассмотрим свойства

примесей Со и Ni в кристаллах HgSe. Вопрос о возможности упорядочения спинов этих примесей и является темой настоящей работы.

2. Свойства примесей Со и Ni в кристаллах HgSe

Свойства этих примесей изучены гораздо слабее, чем свойства примеси Fe. В работе[3] показано, что примесь Со является резонансной и образует два близко расположенных уровня $E_C + 0.09$ эВ с шириной $\Delta \approx 1$ мэВ. Там же приведены результаты измерений концентрационных и температурных зависимостей подвижности электронов в кристаллах, легированных Fe или Co. Оказалось, что примесь Co гораздо сильнее уменьшает подвижность электронов по сравнению с примесью Fe. Следовательно, ионы Co вносят гораздо более сильное возмущение в матрицу HgSe.

Исходя из известных из литературы сведений о магнитных свойствах переходных металлов группы железа, рассмотрим основные магнитные свойства Со и Ni. Хорошо известно, что эти атомы, как и железо, в металлическом виде являются ферромагнетиками. Они отличаются от железа только тем, что в *d*-оболочке Со находится на один электрон больше, чем в Fe, а в *d*-оболочке Ni на два электрона больше. Считается, что с *d*-оболочки атома примеси Fe в зону проводимости переходит один электрон, и это определяет концентрацию электронов в зоне проводимости. Оставшийся ион оказывается трижды положительно заряженным (Fe³⁺), на что однозначно указывает спектр ЭПР, имеющий классический вид для этого иона [1,4]. Если аналогичными свойствами обладает примесь Со, то с этого атома примеси в зону проводимости должны переходить два электрона, так что она оказывается двукратно заряженной. Соответственно, на таком центре рассеяние носителей заряда оказывается гораздо более эффективным, а подвижность — меньше. Такое влияние видно на температурных и концентрационных зависимостях подвижности, представленных в работе [3].

О свойствах примеси Ni в HgSe известно гораздо меньше. В статье [5] наблюдалась слабая спонтанная намагниченность, обусловленная именно этой примесью. Другие характеристики примеси Ni пока не известны.

3. Образцы и методика измерений

Измерения проводились на образцах HgSe, легированных Со или Ni, изготовленных в Черновицком национальном университете (Украина). Концентрация примеси варьировалась от 10^{17} до 10^{18} см⁻³. Таким образом, концентрация примесей оказалась приблизительно такой же, как Fe в работе [1], и характер взаимодействий в первом приближении должен быть таким же.

Для исследований мы использовали ЭПР спектрометр E-112 фирмы "VARIAN" с проточным гелиевым криостатом "Oxford Instruments ESR-910", который способен поддерживать температуру образца в широком диапазоне температур (2-300 К). Измерения проводились по классической ЭПР методике. Размеры образцов составляли 10 × 2 × 1 мм. Для измеренных образцов концентрация Со составляла $6 \cdot 10^{17}$, $4 \cdot 10^{18}$ и $7 \cdot 10^{18} \, \text{см}^{-3}$. Концентрация Ni в исследованном образце была 8 · 10¹⁸ см⁻³. Это соответствует изменению удельного сопротивления в диапазоне $(1-3) \cdot 10^{-5}$ Ом·см [6]. В образцах с таким низким сопротивлением микроволновое поле, которое поглощается при резонансе, не проникает на всю глубину образца. Его действие ограничивается глубиной скин-слоя δ . Оценки глубины скин-слоя по стандартным формулам показывают, что в этом случае $\delta = (1.5-3) \cdot 10^{-3}$ мм, т.е. около 1 мкм. Таким образом, микроволновое поле целиком сосредоточено вблизи поверхности образца. Это приводит к искажению линий резонансного поглощения, и измерение концентрации спинов с помощью стандартной методики становится невозможным.

4. Основные параметры спектра ЭПР ионов Со

На рис. 1 представлены спектры производной ЭПР поглощения при различных углах между осью [001] и направлением внешнего магнитного поля. Оказалось, что спектр содержит только одну линию, и эта линия почти изотропна и сильно искажена. Из сравнения спектров иона Со с известными расчетами для 3*d* ионов можно сделать некоторые заключения о характере взаимодействия этого иона с матрицей HgSe.



Рис. 1. Спектры микроволнового поглощения образца HgSe: Со при $N_{\rm Co} = 4 \cdot 10^{18} \, {\rm cm}^{-3}$, температуре $T = 2.8 \, {\rm K}$ и различных углах между осью [001] и направлением магнитного поля от 0 до 90°. Рядом при значении магнитного поля $H \approx 3350$ Э наблюдается относительно слабая фоновая линия.

Как показано в монографии [7], появление одиночной линии резонансного поглощения свидетельствует о том, что 3*d*-оболочка содержит шесть электронов и имеет конфигурацию d^6 . Октаэдрическое кристаллическое поле вместе со спин-орбитальным взаимодействием расщепляет вырожденный уровень таким образом, что нижним оказывается триплет, который в свою очередь расщепляется внешним магнитным полем на три, имеющие проекцию спина $+M_S$, 0 и $-M_S$, Именно между этими уровнями возникают резонансные переходы, причем оба перехода $(+M_S, 0)$ и $(0, -M_S)$ происходят в одном и том же магнитном поле. Этот вывод соответствует результатам эксперимента. При анализе спектра при нулевом угле можно заметить, что линия производной слабо расщеплена некоторым более слабым взаимодействием, например эффектом Яна-Теллера. Отсюда можно сделать вывод о том, что ион Со передает в зону проводимости, как и ион Fe, только один электрон и имеет конфигурацию $3d^6$.

Еще более неожиданными оказались результаты анализа спектра иона Ni. Спектр кристалла, легированного Ni, показан на рис. 2. Там же для сравнения показаны спектры Fe и Co. Из рисунка видно, что спектры Ni и Fe чрезвычайно похожи. Каждый спектр содержит 5 линий тонкой структуры, которые однозначно указывают на то, что в *d*-оболочке содержится 5 электронов. Следовательно, если этот спектр приписывать ионам Ni, следует предположить, что при вхождении в матрицу HgSe атом Ni имеет конфигурацию d^8 . Это кажется маловероятным. В то же время одновременно с атомами Ni в матрицу могли попасть в небольшой концентрации атомы Fe, которые и дают спектр ЭПР.

На это же указывает малая амплитуда сигнала поглощения, существенно меньшая амплитуды сигнала



Рис. 2. Спектры переходных металлов Fe, Co и Ni, которыми легированы кристаллы HgSe; на всех спектрах видна фоновая линия при значении магнитного поля 3350 Э; она использована для сравнения амплитуд сигналов, так как ее амплитуда не меняется при изменении примеси.

ЭПР от примеси Fe, хотя концентрации легирующих примесей были приблизительно одинаковыми во всех трех случаях. Дополнительным подтверждением принадлежности спектра атомам Fe служит существенно меньшая ширина линий поглощения, которая, по-видимому, определяется увеличением расстояния между резонирующими атомами, что приводит к увеличению времени релаксации спинов, которое соответствует обратной ширине линии.

Таким образом, из рис. 2 видно, что по мере увеличения числа электронов на *d*-оболочке условия наблюдения сигнала ЭПР становятся все более неблагоприятными.

Основной характеристикой ЭПР сигнала является его *g*-фактор. Из рис. 2 следует, что переход от Fe к Co в качестве легирующей примеси приводит к увеличению значения *g*-фактора. В таблице показаны значения *g*-фактора для обеих примесей. Там же для сравнения показан *g*-фактор эталонного образца, очень близкий к *g*-фактору свободного электрона.

Из таблицы видно, что *g*-фактор примеси Со заметно больше *g*-фактора примеси Fe. Этот результат согласуется с тем фактом, что примесь Со вносит гораздо большее возмущение в матрицу HgSe по сравнению с примесью Fe из-за дополнительного электрона в 3*d*-оболочке. Такие же соотношения наблюдаются и при измерении подвижности [3]. Оказалось, что в кристаллах, леги-

Результат вычисления g-фактора

	HgSe:Fe	HgSe:Co	Эталон
Положение центрального максимима Э	3351.22	3071.82	3352.14
<i>g</i> -фактор	2.0034	2.1856	2.0028

рованных Со, подвижность электронов примерно на порядок меньше, чем в кристаллах, легированных Fe при почти одинаковой их концентрации. Таким образом, анализ линий поглощения ЭПР позволяет сделать вывод о том, что ионы Со вносят гораздо большее возмущение в матрицу HgSe по сравнению с ионами Fe³⁺.

5. Искажение линии ЭПР иона Со

Сравнение линий резонансного поглощения примесей Со и Fe позволяет с учетом ранее сделанного заключения о заметном уменьшении подвижности электронов провести анализ формы производной линии поглощения. На рис. 3 из работы [8,9] показана зависимость отношения времени диффузии электрона через скин-слой T_D к времени спин-решеточной релаксации T_2 от параметра искажения производной линии A/B (A — амплитуда производной низкополевого крыла производной линии поглощения, B — амплитуда высокополевого крыла производной линии поглощения). Как видно из рис. 1, производная сигнала поглощения искажена гораздо сильнее, чем для иона Fe³⁺. Производная линии



Рис. 3. Зависимость отношения $(T_D/T_2)^{0.5}$ от отношения A/B.

поглощения искажена так сильно, что ее высокополевое крыло оказывается неразличимым на фоне производной нерезонансного магнитопоглощения.

К сожалению, в отличие от вполне определенного соотношения A/B для иона Fe³⁺, для иона Co его нельзя определить однозначно. Можно только видеть, что при большом отношении A/B $T_D \ll T_2$. Это значит, что при диффузии электрона через скин-слой он не меняет направление спина.

Время спин-решеточной релаксации, оцененное из ширины линии, $T_2 \approx 6 \cdot 10^{-9}$ с, показывает, что время диффузии через скин-слой $T_D \approx 6 \cdot 10^{-10}$ с. Сравнение форм линий производной ЭПР на рис. 2 для Со и Fe³⁺ показывает, что основной параметр искажения линии лежит в пределах одного порядка отношения времен диффузии и релаксации. В этих же пределах лежит и отношение подвижностей для ионов Fe³⁺ и Co.

Таким образом, сравнение спектров ЭПР ионов Со и Fe^{3+} показывает, что примесь Со так же, как и примесь Fe, отдает в зону проводимости один электрон, в результате чего в решетке HgSe образуется однозарядная донорная примесь, спектр ЭПР которой содержит одну линию. Эта линия указывает на то, что в *d*-оболочке Со имеется 6 электронов, в зону проводимости передается один электрон, и этот ион можно рассматривать как имеющий зарядовое состояние Co³⁺. Спектр ЭПР иона Со показывает, что его зарядовое состояние совпадает с зарядовым состоянием иона Fe³⁺.

Проявление слабой намагниченности в спектрах ЭПР ионов Со³⁺

В работе [1] было показано, что температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , полученные из анализа амплитуды производной сигнала поглощения,



Рис. 4. Зависимость обратной амплитуды производной резонансного поглощения для образца с концентрацией $N_{\rm Co} \approx 4 \cdot 10^{18} \, {\rm cm}^{-3}$.

на некоторых температурных участках подчиняются не закону Кюри, а закону Кюри–Вейсса. Из (1) следует, что

$$1/\chi = (T - \Theta)/C, \qquad (2)$$

т.е. зависимость обратной восприимчивости от температуры должна быть линейной и пересекать ось температур в точке $T = \Theta$.

Условия наблюдения ЭПР на ионах Со гораздо менее благоприятны, чем на ионах Fe. В связи с этим магнитную восприимчивость удалось измерить только до температуры 12 К. При более высоких температурах сигнал терялся в шумах и фоновых линиях. Тем не менее было видно, что ни форма линии, ни добротность резонатора на этом температурном участке не меняются, так что зависимости вторых интегралов поглощения можно было заменить на температурные зависимости амплитуд самих производных.

Такая зависимость показана на рис. 4 для образца с концентрацией примеси $N_{\rm Co} \approx 4 \cdot 10^{18} \, {\rm cm}^{-3}$. В этом образце амплитуда сигнала ЭПР оказалась наибольшей.

Из рисунка видно, что обратная восприимчивость при увеличении температуры растет линейно и пропорциональна *T*. При температуре *T* > 10 К наклон резко увеличивается, экстраполяция прямых к значениям $1/\chi = 0$ показывает. что температура Кюри в этом образце оказалась равной ~ 9°. Сравнение с температурой Кюри, полученной таким же образом для кристалла HgSe с примесью Fe, показало, что температуры Кюри для этих двух примесей при сравнимых концентрациях близки: $T_{C(Fe)} = 7 \text{ K}$ и $T_{C(Co)} = 9 \text{ K}$.

При более низких температурах зависимость $1/\chi(T)$ остается линейной. Однако ее наклон резко снижается. Если считать, что ниже температуры Кюри кристалл становится слабым ферромагнетиком, то его магнитная восприимчивость χ начинает меняться с магнитным полем. В этом случае из анализа спектра ЭПР можно получить зависимость $\chi(T)$ только при определенном (резонансном) значении магнитного поля, которое уже не является характеристикой материала.

Проявление спонтанной намагниченности в слабых полях

Если кристалл HgSe, легированный примесью Со действительно является слабым ферромагнетиком, то этот фазовый переход может найти свое проявление в полевой зависимости магнитосопротивления при низких температурах (ниже температуры Кюри). В том числе этот эффект должен приводить к особенностям в микроволновом магнитопоглощении в слабых полях. В отсутствие спонтанного намагничивания, как известно [10],

$$dP/dH = dP/dR \, dR/dH,\tag{3}$$

где сопротивление образца зависит от магнитного поля в результате магниторезистивного эффекта. При отсутствии спонтанного намагничивания производная магнитопоглощения пропорциональна приложенному внешнему полю при любых полях. Другие зависимости возникают, когда внутренним полем нельзя пренебречь. В этом случае на носители заряда действует суммарное поле:

$$dP/dH = F(H + M(H)), \tag{4}$$

где M(H) — магнитный момент, который в свою очередь зависит от приложенного поля.

В соотношении (4) только в пределе сильных приложенных полей, когда магнитный момент насыщается, можно не учитывать его влияние на магнитопоглощение. Физически это означает, что все спины ионов Co³⁺ ориентированы по полю. Другой предельный случай наблюдается в слабых полях, когда оба поля складываются, и зависимость производной магнитосопротивления от внешнего магнитного поля в настоящее время невозможно выразить аналитически.

На рис. 5 показаны зависимости магнитопоглощения вблизи нулевых приложенных полей. Из рисунка видно, что вблизи нулевых приложенных полей существует особенность, которую мы связываем с наличием спонтанной намагниченности.

Следует отметить особенность этого эффекта. Регистрация магнитопоглощения идет с помощью модуляции постоянного поля слабым переменным на частоте 100 кГц и амплитудой 10 Э. Непонятно, как соотносятся частоты регистрации магнитопоглощения и частота перемагничивания: успевает ли установиться стационарная намагниченность, соответствующая приложенному внешнему полю. Другой предельный случай, когда стационарная намагниченность не успевает установиться, и происходит усреднение намагниченности. Эта проблема еще ждет своего решения.



Рис. 5. Температурные зависимости производной микроволнового магнитопоглощения образца с концентрацией примеси $N_{\rm Co} = 6 \cdot 10^{17} \,{\rm cm}^{-3}$; *T*, K: *I* — 3, *2* — 10, *3* — 20, *4* — 50, *5* — 100.

Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 10



Рис. 6. Зависимость производной микроволнового магнитопоглощения в диапазоне полей ± 100 Э при T = 4 К при различных концентрациях примеси Со: $N_{\rm Co}$, 10^{17} см⁻³: I = 6, 2 = 40, 3 = 70.

Аналогичные особенности в нулевых полях наблюдаются и при больших концентрациях примеси Со. Они показаны на рис. 6. Видно, что с ростом концентрации примеси эта особенность становится менее заметной.

Сравнение рис. 4 и 5 показывает, что особенность производной магнитопоглощения в нулевых полях исчезает приблизительно при температурах, близких к температуре Кюри. Однако эти температуры не могут быть одинаковыми из-за статистического разброса расстояний между атомами примеси, который приводит к неточности определения этой температуры.

8. Заключение

1. Из экспериментов следует, что в HgSe, легированном Со, наблюдается сигнал ЭПР, а в том же полупроводнике, легированном Ni, он отсутствует.

2. Измерения показали, что в отличие от ионов Fe³⁺ ионы Со не имеют тонкой структуры. Их спектр состоит из одной сильно искаженной линии с g = 2.1856, что заметно больше, чем для иона Fe³⁺.

3. Такой вид спектра указывает на то, что в *d*-оболочке этого иона содержится 6 электронов (состояние d^6), т.е. ион Со передает в зону проводимости один электрон, приобретая заряд Co³⁺.

4. Электроны *d*-оболочки Со образуют узкую зону, в которой электроны имеют заметно более высокую подвижность по сравнению с аналогичной зоной, образуемой d^5 состояниями иона Fe³⁺.

5. Температурные зависимости амплитуд линий ЭПР спектров показывают, что они подчиняются закону Кюри–Вейсса с отрицательной константой $\Theta = T_C = 9$ K, что указывает на наличие спонтанной намагниченности этих образцов.

6. Спонтанная намагниченность наблюдается и вблизи нулевых полей, где она проявляется в виде особенностей на полевых зависимостях производной микроволнового поглощения, обусловленного магниторезистивным эффектом.

Благодарности

Авторы благодарны П.В. Семенихину за помощь в экспериментах и участие в обсуждении результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- А.И. Вейнгер, И.В. Кочман, В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич. ФТП, 53, 317 (2019).
- [2] С.В. Вонсовский. Магнетизм (М., Наука, 1971).
- [3] В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, А.Т. Лончаков, Т.Е. Говоркова, К.А. Окулова, С.М. Подгорных, Л.Д. Паранчич. ФММ, 113 (4), 1 (2012).
- [4] Z. Wilamowski, A. Mycielski, W. Jantsch, G. Hendorfer. Phys. Rev. B, 38, 3621 (1988).
- [5] Т.Е. Говоркова, А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, М.Д. Андрийчук, А.Ф. Губкин, Л.Д. Паранчич. ФНТ, 41 (2), 202 (2015).
- [6] A. Lenard, T. Dietl, M. Sawicki, W. Dobrowolski, K. Dybko, T. Dkoskiewicz, W. Plesiewicz, S. Miotkowska, A. Witek, A. Mycielski. J. Low Temp. Phys., 80, 15 (1990).
- [7] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР (М., Мир, 1975).
- [8] G. Feher, A.F. Kip. Phys. Rev., 98, 337 (1955).
- Ч. Пул. Техника ЭПР спектроскопии (М., Мир, 1970).
 [Пер. с англ.: С.Р. Poole. Electron spin resonance (Int. Pub. N.Y.-London-Sydney, 1967)].
- [10] А.И. Вейнгер, Т.В. Тиснек, И.В. Кочман, В.И. Окулов. ФТП, **51**, 172 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов

Microwave magnetoabpsorption in HgSe with Co and Ni impurities

A.I. Veinger¹, I.V. Kochman¹, D.A. Frolov¹, V.I. Okulov², T.E. Govorkova², L.D. Paranchich³

 ¹ Ioffe Institute,
 194021 St. Petersburg, Russia
 ² Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
 620137 Ekaterinburg, Russia
 ³ Chernovtsy National University,
 48012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The peculiarities of magnetodependant microwave absorption were studied in the Ni and Co doped HgSe samples. The spectra of electron spin resonance of interacting Co atoms were discovered. The peculiarities in the change of the magnetoabsorption during the transition of magnetic field through a zero point were detected. The main parameters of electron spin resonance spectra, temperature dependent and angle dependent of the microwave power absorption in the region of weak magnetic fields were defined.