

03,05

# Температурная стабильность ферромагнетизма нового типа в бесщелевом разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ( $x = 0.009 \text{ at.}\%$ ) с экстремально низкой концентрацией примесей железа

© Т.Е. Говоркова, А.А. Ваулин, М.Р. Попов, В.И. Окулов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: govorkova@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 22 июля 2024 г.

В окончательной редакции 5 ноября 2024 г.

Принята к публикации 5 ноября 2024 г.

Исследован ферромагнетизм нового типа в бесщелевом разбавленном магнитном полупроводнике (DMS)  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией примесного железа ( $x = 0.009 \text{ at.}\%$ ), который ранее был предсказан теоретически. Измерения намагниченности проведены при двух температурах ( $T_1 = 5 \text{ K}$ ,  $T_2 = 300 \text{ K}$ ) в магнитных полях  $H = \pm 50 \text{ kOe}$ . Для примесных вкладов при обеих температурах получены кривые намагничивания  $M_H(H)$  с параметрами, которые характерны для ферромагнетиков. Определено, что исследуемый образец с минимальной концентрацией железа  $N_{\text{Fe}} = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.009 \text{ at.}\%$ ), в дополнение к серии ранее исследованных нами монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.012-0.13 \text{ at.}\%$ ), входит в интервал гибридизации, в котором наблюдается магнетизм особого типа (без межпримесного взаимодействия). Установлено, что новый механизм магнитного упорядочения в широком интервале температур ( $5-300 \text{ K}$ ) обусловлен эффектами гибридизации и обменным взаимодействием донорных электронов проводимости, более эффективным, чем косвенное обменное взаимодействие в обычных DMS (типа GaAs:Mn).

**Ключевые слова:** спонтанный спиновый магнетизм, разбавленные магнитные полупроводники (DMS),  $d$ -примеси низкой концентрации, спиновая поляризация электронов проводимости, спинтроника.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59602.202

## 1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (DMS) привлекают повышенный интерес исследователей в связи с возможностью использования их зарядовой и спиновой степеней свободы в одном объекте, что актуально при разработке современных устройств спинтроники. К потенциальным материалам для полупроводниковой спинтроники предъявляются жесткие требования: сочетание высокой подвижности носителей заряда и стабильного ферромагнетизма до рабочих температур (выше комнатной). Эти критерии необходимы для генерации спинполяризованного тока и переноса носителей заряда с одной ориентацией спина в активную область в реальном спинтронном устройстве [1–4]. Кроме того, только этот класс полупроводников может обеспечить соответствие параметров решетки материалам, используемым в современных интегральных микросхемах (на основе Ge и Si). Однако, DMS имеют два серьезных недостатка: низкие температуры Кюри ( $T_C$ ) и несовершенство кристаллической структуры. В последнее десятилетие активно исследуются электронные свойства DMS, в частности, примесный магнетизм модельного DMS  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$  на основе GaAs(Mn) [5–8], оксидных полупроводников  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  на основе ZnO с  $3d$ -примесями (Fe, Co, Ni, Mn) [9–12], по-

лупроводников  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  на основе бесщелевого HgSe с  $3d$ -примесями (Fe, Co, Ni) [4,13–18], ZnTe(Fe,Cr) [19–20], а также полупроводников IV группы с  $3d$ -примесями — SiGe(Fe,Mn) [21–23]. За этот период был достигнут некоторый прогресс в исследованиях по повышению температуры Кюри ( $T_C$ ). Так, для GaAs(Mn), в котором наблюдается ферромагнетизм, обусловленный носителями заряда (дырками),  $T_C$  была увеличена до 200 K [1,6], а при исследовании ZnO с  $3d$ -примесями обнаружен ферромагнетизм при температуре выше комнатной, индуцированный структурными дефектами [9,24–25]. Однако, в DMS сохраняется относительно низкая подвижность носителей заряда, в основном, из-за дефектов, вносимых в процессе синтеза. Установлено, что подвижность дырок в GaAs(Mn) составляет  $\mu_p \sim 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Активно развивается направление, связанное с изучением спинового магнетизма в DMS на основе полупроводников IV группы, в частности, в пленках SiGe, легированных Mn [21]. Было обнаружено, что в результате термообработки пленки становятся ферромагнитными полупроводниками, в которых  $T_C$  достигает 280 K при концентрации Mn  $\sim 5 \text{ at.}\%$ . Установлено, что подвижность дырок в образцах после отжига значительно повышается и составляет порядка  $\mu_p \sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Детально исследуется примесный магнетизм ZnO(Mn), в котором ранее было

теоретически предсказано магнитное упорядочение при температурах вблизи комнатной [26].

Исследования примесного магнетизма в обычных DMS основаны на том, что спиновое упорядочение достигается при высоких концентрациях  $d$ -примесей ( $x \sim 5\text{--}10 \text{ at.}\%$ ) благодаря межпримесному взаимодействию. При этом основной механизм магнитного упорядочения — косвенное обменное взаимодействие через поляризацию носителей заряда, и упорядочение спинов связано, в основном, с наличием вторых фаз либо антиструктурных дефектов, т. е. магнетизм в DMS обычно индуцированный [4]. Однако, недавно при исследовании физических свойств электронной системы, образованной донорными атомами  $3d$ -примесей низкой концентрации, было теоретически обосновано и подтверждено экспериментально существование особого механизма спонтанной спиновой поляризации, который не связан с межпримесным взаимодействием. На примере бесщелевого DMS на основе  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с предельно низкой концентрацией железа ( $x < 1 \text{ at.}\%$ ) было показано, что при гибридизации электронных состояний  $d$ -оболочки примесного атома переходного элемента с состояниями полосы проводимости кристалла образуется единая система донорных электронных состояний, которая, под действием сильного межэлектронного взаимодействия, обладает спонтанной спиновой поляризацией [27–30]. В электронных системах такого типа спиновая поляризация электронов обеспечивается тем же механизмом обменного взаимодействия, который действует в атоме переходного элемента. Проявление такого механизма спонтанной спиновой поляризации теоретически было предсказано В.И. Окуловым, Е.А. Памятных и В.П. Силиным в работе [31], а затем было обнаружено нами экспериментально при наблюдении аномальных вкладов в холловское сопротивление объемных монокристаллов  $\text{HgSe}$  с  $3d$ -примесями (Fe, Co, Ni, V, Cr) низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) [32–35]. Впервые было получено экспериментальное подтверждение спонтанной спиновой поляризации электронной системы в условиях гибридизации состояний  $d$ -оболочки примесного атома и полосы проводимости кристалла. Было показано, что существует особый механизм спонтанной спиновой поляризации, который не связан с межпримесным взаимодействием, а обусловлен эффектами гибридизации [4]. В результате исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости объемных монокристаллов  $\text{HgSe}$  с  $3d$ -примесями (Fe, Co, Ni) низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) установлено, что в парамагнитной восприимчивости содержится вклад, который отвечает спонтанной поляризации [15]. При изучении температурных зависимостей примесных вкладов в теплоемкость и модули упругости объемных монокристаллов  $\text{HgSe}$  с  $3d$ -примесями (Fe, Co) низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) обнаружены закономерности, в которых проявляется межэлектронное „обменное“ взаимодействие (обменное взаимодействие донорных электронов проводимости).

При описании температурных зависимостей теплоемкости и модулей упругости в рамках теории спонтанной спиновой поляризации [31] определены значения параметров межэлектронного взаимодействия, которые свидетельствуют о наличии спонтанной спиновой поляризации исследуемой электронной системы [4,36–39].

При исследовании магнитопольевых зависимостей намагниченности объемных монокристаллов  $\text{HgSe}$  с  $3d$ -примесями (Fe, Co) предельно низкой концентрации ( $\leq 0.2 \text{ at.}\%$ ) впервые нами экспериментально обнаружен и детально изучен низкотемпературный ( $T = 5 \text{ K}$ ) ферромагнетизм нового типа (без межпримесного взаимодействия) [16–18]. Для примесных вкладов получены кривые намагничивания с параметрами, характерными для ферромагнетиков. На основе разработанных теоретических представлений в рамках модели спонтанной спиновой поляризации [31] получено хорошее согласие теоретических зависимостей с экспериментальными. При описании кривых намагничивания в рамках разработанной теории определены параметры, характеризующие спонтанный спиновый магнетизм изучаемых электронных систем, значения которых согласуются с параметрами, полученными ранее при количественном описании температурных зависимостей магнитной восприимчивости [15] и свидетельствуют о наличии примесного ферромагнетизма нового типа. Недавно в работе [4] мы впервые обнаружили в экспериментах ферромагнетизм нового типа при комнатной температуре ( $T = 300 \text{ K}$ ) на серии объемных монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $0.012 \leq x \leq 0.13 \text{ at.}\%$ ). Для примесных вкладов были получены кривые намагничивания с параметрами, которые характерны для ферромагнетиков. Результаты оптико-эмиссионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа подтвердили, что наблюдаемый ферромагнетизм является внутренним („intrinsic“) и связан с  $d$ -электронами примесных атомов железа. Определено точное значение верхней границы интервала гибридизации в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , в котором наблюдается магнетизм такого типа:  $x = 0.13 \text{ at.}\%$ , что соответствует значению концентрации примесного железа  $N_{\text{Fe}} = 2.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Задача настоящей работы состояла в исследовании спонтанной намагниченности  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с минимальной концентрацией примесного железа ( $x = 0.009 \text{ at.}\%$ ) из всей серии имеющихся у нас объемных монокристаллов в широком интервале температур ( $T = 5\text{--}300 \text{ K}$ ) с целью экспериментального подтверждения температурной стабильности ферромагнетизма нового типа, который, согласно теории спонтанной спиновой поляризации [31], обусловлен обменным взаимодействием донорных электронов проводимости, не зависит от концентрации  $d$ -примесей и может сохраняться при высоких температурах, вплоть до комнатной. Решение такой задачи позволит определить точные границы интервала гибридизации (концентраций  $d$ -примесей), в котором

наблюдается ферромагнетизм нового типа, что в перспективе обеспечит возможность создания новых полупроводниковых структур (гетероэпитаксиальных слоев и низкоразмерных структур) с заданными (управляемыми) электронными свойствами (высокой подвижностью и стабильным ферромагнетизмом при высоких температурах, вплоть до комнатной), что актуально для развития полупроводниковой спинтроники.

## 2. Объекты и методы исследования

В данной работе исследовалась примесная намагниченность объемного монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией примесей железа ( $x \leq 0.01$  at.%), выращенного вертикальным методом Бриджмена из особо чистых компонентов ( $\text{Hg}$  — 99.9999%,  $\text{Fe}$  — 99.999%,  $\text{Se}$  — 99.9999%). Этот метод позволяет получать качественные монокристаллы и твердые растворы на основе халькогенидов ртути и широко используется из-за своей относительной простоты и высоких темпов роста. В зависимости от дальнейшей цели использования выращенной структуры к этому методу предъявляются достаточно высокие требования. В частности, при выращивании монокристаллов на основе  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  должны быть устранены объемные дефекты, такие как зерна. Кроме того, необходим контроль количества и распределения примесей железа вдоль слитков. Также должны быть созданы особые условия роста, чтобы избежать сегрегации  $d$ -примесей от контейнера и из окружающей среды. После роста монокристаллов обычно необходимо провести отжиг. Этот этап особенно важен для тройных твердых растворов, поскольку природа равновесных собственных дефектов зависит от времени охлаждения, температурных градиентов и условий окружающей среды, которые были созданы во время процесса роста. Вертикальный метод Бриджмена сочетает в себе все вышеперечисленные факторы успешного синтеза высококачественных монокристаллов. Технология выращивания полупроводниковых монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  в широком интервале концентраций примесей железа ( $0.005 \leq x \leq 10$ ) at.% детально описана в работе [4].

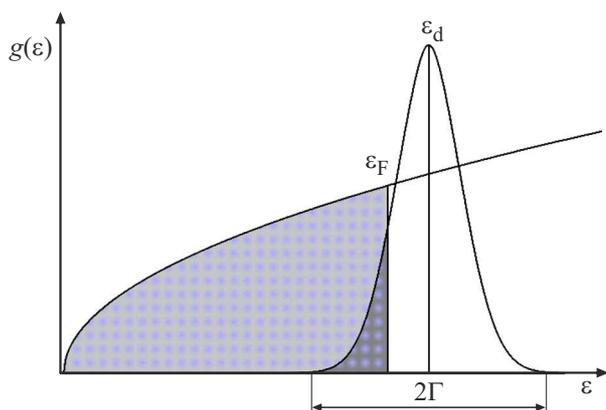
Селениды ртути, выращенные данным методом, обладают проводимостью  $n$ -типа с концентрацией носителей  $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Контроль качества и состав монокристаллов определялся с помощью рентгеноструктурного анализа (тип кристаллической структуры, постоянная решетки, фазовый состав) и рентгеноструктурного микроанализа (концентрация железа и распределение железа вдоль слитка). Значения подвижности также использовались для оценки качества выращенных монокристаллов. Чем выше значения подвижности, тем совершеннее кристаллы, при прочих равных условиях. Для исследованных в наших работах образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x < 1$  at.%) подвижность достаточно высокая:  $\mu_{(5\text{K})} \sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (в интервале гибридизации),  $\mu_{(300\text{K})} \sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

(в интервале гибридизации) [30,32]. Этот факт свидетельствует о высоком качестве исследуемых образцов.

Монокристаллический слиток  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , полученный данным методом, имел форму удлиненного цилиндра с размерами 60 mm (длина) и 10 mm (диаметр). Рост монокристалла проводился вдоль кристаллографического направления [110]. Среднее отклонение от заданного направления роста в процессе синтеза составляло порядка 3–5%. По результатам рентгеновского микроанализа установлено, что слиток состоял из 3-х частей: нижней — обогащенной по железу, средней — с концентрацией железа, равной по загрузке ( $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), и верхней — обедненной по железу. Из верхней части слитка, обедненной по железу, с помощью алмазного диска вырезалась шайба толщиной 2 mm, которая затем разрезалась на несколько частей для рентгеноструктурного, элементного анализа и для магнитометрии. Образец для магнитных измерений имел форму прямоугольного параллелепипеда с размерами  $1 \times 2 \times 8$  mm. Методика подготовки образца для магнитных измерений включала несколько этапов: 1) шлифовка, 2) полировка с использованием алмазной пасты, 3) химическое травление в 5%-ом растворе брома в изобутиловом спирте ( $\text{Br}_2$  — массовая доля не менее 99.6%, ГОСТ 4109-79; бутанол —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , ГОСТ 5208-2013); 4) промывка в изобутиловом спирте. Шлифовка и полировка проводились в нитриловых перчатках для исключения контакта образца с кожей. Все манипуляции, связанные с химическим травлением и промывкой образца, проводились с использованием изолированного антимагнитного пинцета Proskit 1PK-101T.

Исследован примесный магнетизм нового типа в объемном монокристалле  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией железа ( $x \leq 0.01$  at.%) при двух температурах:  $T_1 = 5 \text{ K}$  и  $T_2 = 300 \text{ K}$ . Средняя концентрация железа по длине слитка (по загрузке) —  $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Для образца с такой концентрацией примесного железа уровень Ферми  $\varepsilon_F$  по энергии расположен ниже донорного уровня железа  $\varepsilon_d$ , т.е. на нижней границе интервала гибридизации (резонансного уровня), что должно обеспечивать выполнение условия для возникновения спонтанной спиновой поляризации особого типа (без межпримесного взаимодействия) (см. рис. 1) [30–31]. Электронные параметры исследуемого образца: концентрация электронов  $n_e = 3.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , подвижность электронов  $\mu_e = 3.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (при  $T = 5 \text{ K}$ ); концентрация электронов  $n_e = 2.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , подвижность  $\mu_e = 8.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (при  $T = 300 \text{ K}$ ) [30,32]. Подвижность электронов при комнатной температуре для исследуемого в данной работе образца  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.01$  at.%) в 6.2 раза больше, чем в чистом кремнии ( $\mu_e = 1.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ), и в 2.2 раза больше, чем в чистом германии ( $\mu_e = 3.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ).

Проведен элементный анализ исследуемого образца  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  методом оптико-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра-монохроматора



**Рис. 1.** Схематическое изображение плотности состояний электронов  $g(\varepsilon)$  и положение энергии Ферми  $\varepsilon_F$  относительно донорного уровня железа  $\varepsilon_d$  в полосе проводимости  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.01$  at.%) с экстремально низкой концентрацией примесей железа. Параметры электронной структуры примесного уровня:  $\varepsilon_d = 215$  meV (энергия донорного уровня железа),  $2\Gamma = 120$  K (ширина резонансного уровня), рассчитанные в рамках теории резонансного рассеяния при описании температурных зависимостей подвижности электронов [30].

ОПТИМА 8000 DV<sup>TM</sup> (Perkin Elmer<sup>TM</sup>, USA) для определения точного содержания примесного железа. Оптическая схема прибора включала в себя светосильный двойной Эшелле монохроматор, действующий в диапазоне 160–900 nm с высоким разрешением (лучше 0.007 nm при 200 nm). Работу плазмы обеспечивал твердотельный генератор, действующий в режиме свободной генерации (при частоте 40 MHz). Образец вводили в плазму в виде аэрозоля пневматическим угловым распылителем GemTip<sup>TM</sup>. Для измерения интенсивности примесного железа использовали длину волны 239.562 nm при осевом отборе света. Управление спектрометром проводилось с помощью программного пакета WinLab32<sup>TM</sup>. Рентгеноструктурные исследования монокристаллического образца  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  проведены при  $T = 300$  K с использованием дифрактометра высокого разрешения Empyrean (Panalytical<sup>TM</sup>, Netherlands) в медном фильтрованном излучении. Дифрактометр оснащен гониометром высокого разрешения, который имеет минимальный шаг  $0.0001^\circ$  и воспроизводимость установки по углам  $q - 2q \pm 0.0001^\circ$ . Первичная обработка данных и расчет параметров проводился с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1<sup>TM</sup>.

Магнитные измерения проводились с помощью MPMS-XL5 СКВИД-магнитометра (Quantum Design<sup>TM</sup>, США). Высокочувствительный магнитометр предназначен для измерения магнитных свойств слабомагнитных веществ. Технические характеристики (статистический режим): диапазон измерения магнитного момента ( $300 - 10^{-8}$ ) emu, напряженность магнитного поля до 50 kOe, однородность поля 0.01%, температурный интервал (1.8–400) K, стабильность температуры

$\sim 0.5\%$ . Магнитополевые зависимости намагниченности  $m(H)$  исследованы при двух температурах  $T_1 = 5$  K и  $T_2 = 300$  K в магнитных полях  $H = \pm 50$  kOe. Направление внешнего магнитного поля было параллельно кристаллографическому направлению [001].

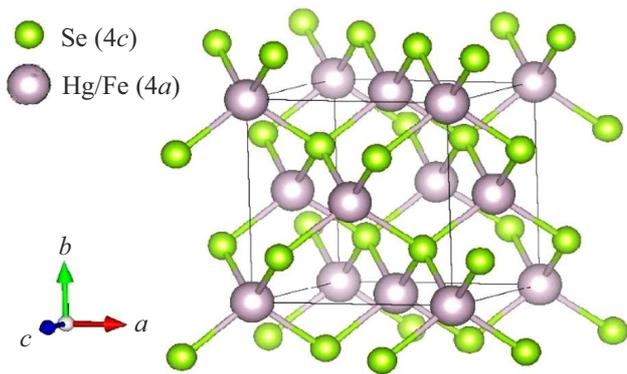
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Оптико-эмиссионная спектроскопия и рентгеноструктурный анализ

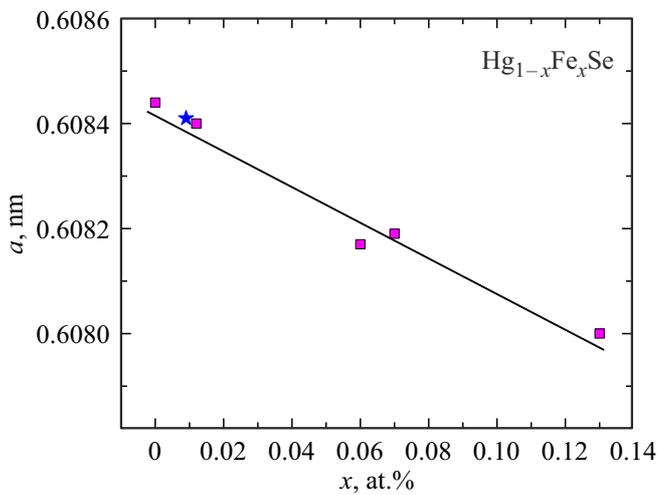
В результате элементного анализа методом оптико-эмиссионной спектроскопии объемного монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.01$  at.%) определено точное содержание примесного железа в исследуемом образце, которое близко к значению при загрузке ( $N_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) и составляет  $N_{\text{Fe}} = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.009$  at.%). Это минимальная концентрация железа из всей серии образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.13$  at.%), на которой ранее мы исследовали примесную намагниченность [4,17]. Относительная погрешность при определении содержания примесного железа в весовых процентах (wt%) в исследуемых пробах не превышала 1%. Также определено, что содержание остальных  $d$ -элементов (Co, Ni, Mn, Cr и V) в образце составило менее  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ( $< 0.0015$  at.%), что согласуется с известными данными по концентрации неконтролируемых доноров в HgSe [40]. Этот экспериментальный результат позволяет сделать вывод о том, что единственным источником магнетизма в этом образце, как и в серии образцов с большими концентрациями Fe ( $0.012 \leq x \leq 0.13$  at.%), исследованных нами ранее [4], являются  $d$ -электроны внешних оболочек примесных атомов железа, т.е. исследуемый магнетизм внутренний и является свойством твердого раствора замещения  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ .

Рентгеноструктурные исследования показали, что образец  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.009$  at.%) однофазный и обладает кубической структурой типа цинковой обманки (сфалерит), пространственная группа  $F4\bar{3}m$ , 216 (рис. 2). В этой кристаллической структуре атомы Hg занимают позицию (4a), а атомы Se — позицию (4c). При этом часть позиций Hg (4a) замещается атомами Fe. Определен параметр решетки  $a = 0.60841$  nm, значение которого согласуется с известными данными для HgSe ( $a = 0.6080$  nm) [41]. Погрешность определения параметра кристаллической решетки не превышала  $\pm 0.00005$  nm.

На рис. 3 представлена зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации примеси железа  $x$  для  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $0.009 \leq x \leq 0.13$  at.%). Установлено, что значение параметра решетки для образца 2\_1\*, исследуемого в данной работе, хорошо укладывается на линейную зависимость для всей серии исследованных нами ранее образцов [4]. Линейное уменьшение параметра решетки от концентрации примесей железа свидетельствует о том, что



**Рис. 2.** Кристаллическая структура монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009$  at.%).



**Рис. 3.** Зависимость параметра решетки от концентрации примесей железа: для монокристаллов  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $0.012 \leq x \leq 0.13$  at.%) из [4] — данные обозначены квадратами, для монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009$  at.%) [данная работа] — значение параметра решетки обозначено звездочкой.

в структуре формируется твердый раствор замещения  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ , т.е. атомы Fe строго занимают позиции атомов Hg. Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа также подтверждают, что магнетизм исследуемого в данной работе образца 2\_1\* внутренний и обусловлен магнитными моментами d-электронов примесных атомов железа.

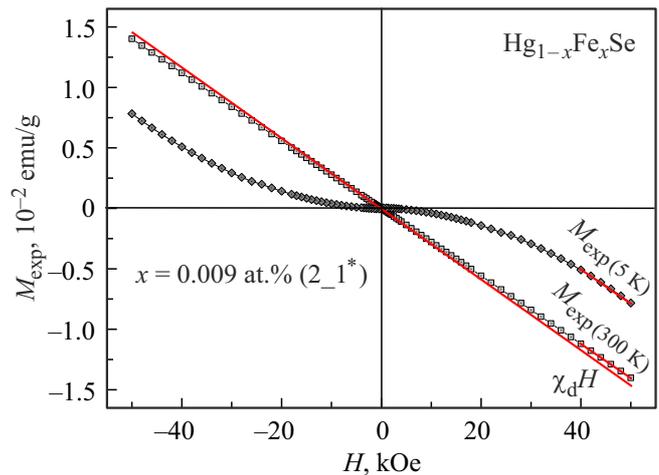
**3.2. Примесная намагниченность**

Исследована намагниченность объемного монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009$  at.%) — образец 2\_1\* — с экстремально низкой концентрацией примесного железа при двух температурах:  $T_1 = 5$  К и  $T_2 = 300$  К. Проведен полный замкнутый цикл измерений на SQUID-магнитометре: развертка по магнитному полю от +50 кОе до -50 кОе и в обратном направлении. От-

носительная погрешность при измерении магнитного момента образца 2\_1\* в статическом режиме во всем интервале магнитных полей составила менее 2% ( $T = 5$  К) и менее 0.5% ( $T = 300$  К).

Для исследованного в данной работе образца 2\_1\* экспериментальные зависимости намагниченности  $M_{exp}(H)$  в двух направлениях развертки магнитного поля при двух температурах ( $T_1 = 5$  К и  $T_2 = 300$  К) практически совпали, как и для серии образцов с большими концентрациями железа ( $0.012 \leq x \leq 0.13$  at.%), детально исследованными нами ранее в работах [4,17]. Т.е. коэрцитивная сила не наблюдалась. Определено, что значения этого параметра находятся в пределах погрешности магнитометра. На рис. 4 представлены результаты измерений полевых зависимостей удельной намагниченности  $M_{exp}(H)$  монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009$  at.%) при двух температурах ( $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К) и экспериментальные данные для собственного диамагнитного вклада матрицы HgSe исследуемого образца  $\chi_d H$ . Наклон наблюдаемой зависимости при обеих температурах совпадает и соответствует значению диамагнитной восприимчивости  $\chi_d = -2.8 \cdot 10^{-7}$  emu/g · Oe, которое близко к диамагнитной восприимчивости нелегированного HgSe [41,42].

Для исследованного образца 2\_1\* линейный диамагнитный вклад  $\chi_d H$  от кристаллической матрицы HgSe в полную намагниченность  $M_{exp}(H)$  достаточно существенный в силу малости концентрации Fe ( $x = 0.009$  at.%), более чем на 2 порядка меньшей, чем в типичных DMS ( $1 \leq x \leq 10$  at.%) (рис. 4). Особенно это проявляется при комнатной температуре. На фоне диамагнитного вклада в полную намаг-

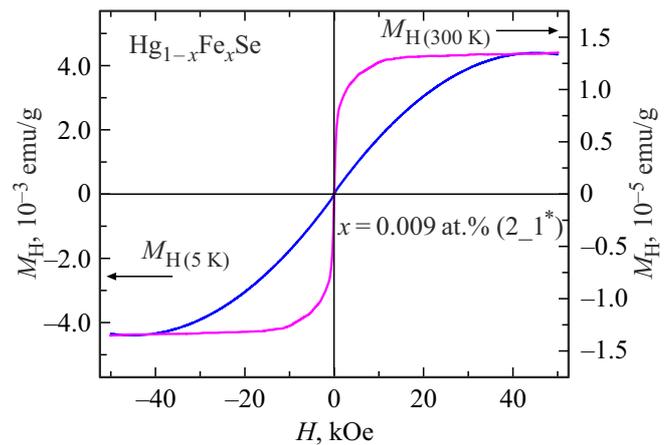


**Рис. 4.** Магнитополевые зависимости намагниченности  $M_{exp}(H)$  монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  с экстремально низкой концентрацией примесей железа ( $x = 0.009$  at.%): при  $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К.  $M_{exp(5K)}$  — экспериментальные данные при  $T = 5$  К,  $M_{exp(300K)}$  — экспериментальные данные при комнатной температуре ( $T = 300$  К),  $\chi_d H$  — экспериментальные данные для диамагнитного вклада матрицы HgSe исследуемого образца.

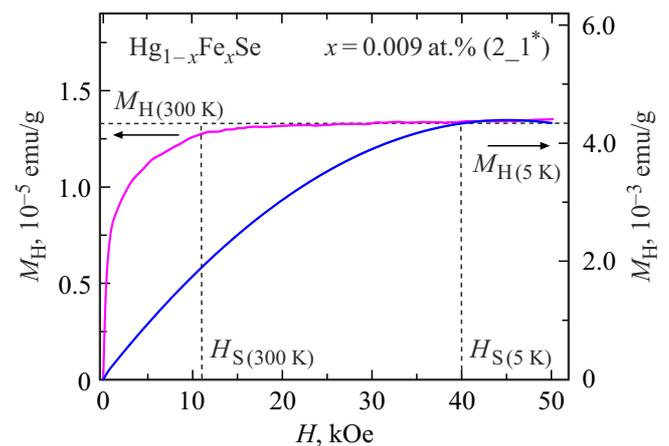
ниченность наблюдалось слабое отклонение от линейной зависимости в низкополевым интервале измерений ( $H < 20$  кОе). Для определения ферромагнитного вклада от гибридных примесных состояний атомов Fe из экспериментальной зависимости  $M_{\text{exp}}(H)$  вычиталась линейная зависимость от напряженности магнитного поля, включающая диамагнетизм матрицы. Для построения данной зависимости  $\chi_d H(H)$  проведена линейная подгонка высокополевого намагниченности ( $H > 40$  кОе) и определен собственный диамагнитный вклад  $\chi_d$  в полную намагниченность исследуемого образца. Методика выделения ферромагнитного вклада из полной намагниченности объемных монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x < 1$  ат.%) детально описана в работе [4]. Используя формулу  $M_{\text{exp}}(H) = M_H + \chi_d H$  (где  $M_{\text{exp}}(H)$  — полная намагниченность образца,  $M_H$  — примесная намагниченность,  $\chi_d H$  — собственный диамагнитный вклад матрицы  $\text{HgSe}$ ) для исследуемого образца 2\_1\* выполнена прецизионная процедура выделения примесного вклада и определены зависимости  $M_H(H)$ , которые выходят на насыщение с ростом напряженности магнитного поля при обеих температурах ( $T_1 = 5$  К и  $T_2 = 300$  К).

На рис. 5 представлены примесные вклады  $M_H(H)$  в полную намагниченность образца 2\_1\* при двух температурах. Из рис. 5,6 видно, что обе зависимости  $M_H(H)$  имеют вид кривых намагничивания, характерный для ферромагнетиков. Однако, отличаются по характеру изменения примесной намагниченности при повышении температуры. Установлено, что при комнатной температуре ( $T = 300$  К) значение поля насыщения составляет  $H_S = 11.1$  кОе, что значительно меньше (практически в 3.5 раза), чем поле насыщения  $H_S = 38.4$  кОе при низких температурах ( $T = 5$  К).

Этот результат согласуется с экспериментальными данными, полученными нами ранее при исследовании примесной намагниченности на серии объемных монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.012-0.13$  ат.%) с большей концентрацией примесей железа [4,17]. Этот экспериментальный факт свидетельствует от том, что эффективность обменного взаимодействия нового типа при высоких температурах значительно выше, поскольку упорядочение спиновых моментов  $d$ -электронов, уровни энергии которых находятся в полосе проводимости, наблюдается при меньших магнитных полях. Т.к. кривые намагничивания для образца 2\_1\* при обеих температурах имеют вид, подобный зависимостям  $M_H(H)$ , полученным нами ранее при исследовании примесной намагниченности серии образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.012-0.13$  ат.%) с большей концентрацией примесей железа [4,17], то исследуемый образец с экстремально низкой концентрацией примесного железа ( $x = 0.009$  ат.%) также входит в интервал гибридизации. Более того, установлено, что значения магнитных моментов  $\mu_S$  максимальны именно для образца 2\_1\* с минимальной концентрацией железа (см. табл. 1, 2). Ранее



**Рис. 5.** Намагниченность системы донорных электронов проводимости  $M_H(H)$  монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией примесей железа ( $x = 0.009$  ат.%) при  $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К.  $M_{H(5\text{К})}$  — выделенный ферромагнитный вклад при  $T = 5$  К,  $M_{H(300\text{К})}$  — выделенный ферромагнитный вклад при комнатной температуре ( $T = 300$  К).



**Рис. 6.** Кривые намагничивания системы донорных электронов проводимости  $M_H(H)$  монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией примесей железа ( $x = 0.009$  ат.%) при  $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К.

интервал гибридизации, установленный нами при экспериментальном и теоретическом исследовании температурных и концентрационных зависимостей кинетических (концентрация и подвижность электронов) и термодинамических (теплоемкость, ультразвук, магнитная восприимчивость, примесная намагниченность) параметров  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x < 1$  ат.%), включал концентрации примесей железа  $N_{\text{Fe}} = (5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$  [4,15,17,30,38].

В настоящей работе на основе полученных экспериментальных данных по оптико-эмиссионной спектроскопии, рентгеноструктурному анализу и магнитометрии, а также по результатам анализа спонтанной намагниченности нового типа в объемном монокристалле  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентра-

**Таблица 1.** Магнитные параметры системы донорных электронов проводимости в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.009-0.13$  at.%): спонтанная намагниченность ( $M_S$ ), спонтанный магнитный момент, приходящийся на один  $d$ -электрон, ( $\mu_S$ ) и поле насыщения ( $H_S$ ) при  $T = 5$  К (экспериментальные значения  $M_S$  для образцов (2\_2–6) из нашей работы [17]). Значения магнитных параметров для образца 2\_1\* — данная работа

| № образца | $N_{\text{Fe}}, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (OES) | $x, \text{ at}\%$   | $M_S, 10^{-2} \text{ emu/g}$ |       | $\mu_S, \mu_B/\bar{e}$ |       | $H_S, \text{ kOe}$ |       |
|-----------|--|---------------------|------------------------------|-------|------------------------|-------|--------------------|-------|
|           |  |                     | экс.                         | теор. | экс.                   | теор. | экс.               | теор. |
| 2_1*      | 1.8  | 0.009               | 0.44*                        | —     | <b>2.0*</b>            | —     | 38.4*              | —     |
| 2_2       | 2.4  | 0.012               | 0.58                         | 0.6   | <b>1.9</b>             | 2.0   | 39.4               | 45.0  |
| 3         | 12   | 0.06                | 1.8                          | 1.8   | <b>1.2</b>             | 1.2   | 39.9               | 42.1  |
| 4         | 14   | 0.07                | 1.7                          | 1.8   | <b>1.0</b>             | 1.1   | 38.9               | 44.4  |
| 5         | 26   | 0.13                | 1.6                          | 1.7   | 0.5                    | 0.53  | 37.9               | 43.0  |
| 6         | 5.0;<br>10 (Ga)                                | 0.025;<br>0.05 (Ga) | 0.5                          | 0.5   | 0.1                    | 0.1   | —                  | —     |

**Таблица 2.** Магнитные параметры системы донорных электронов проводимости в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.009-0.13$  at.%): спонтанная намагниченность ( $M_S$ ), спонтанный магнитный момент, приходящийся на один  $d$ -электрон ( $\mu_S$ ) и поле насыщения ( $H_S$ ) ( $H_S^{\text{AHE}}$  — поле насыщения, полученное из аномального эффекта Холла в нашей работе [32]) при  $T = 300$  К (экспериментальные значения  $M_S$  для образцов (2\_2–6) из [4]). Значения магнитных параметров для образца 2\_1\* — данная работа.

| № образца | $N_{\text{Fe}}, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (OES) | $x, \text{ at}\%$ | $M_S, 10^{-5} \text{ emu/g}$ | $\mu_S, 10^{-3} \mu_B/\bar{e}$ | $H_S, \text{ kOe}$ | $H_S^{\text{AHE}}, \text{ kOe}$ [32] |
|-----------|--|-------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 2_1*      | 1.8  | 0.009             | 1.3*                         | <b>6.1*</b>                    | 11.05*             | —                                    |
| 2_2       | 2.4  | 0.012             | 1.7                          | <b>5.7</b>                     | 10.5               | 10.7                                 |
| 3         | 12   | 0.06              | 3.4                          | <b>2.3</b>                     | 15.6               | 16.2                                 |
| 4         | 14   | 0.07              | 2.7                          | <b>1.6</b>                     | 13.6               | 14.0                                 |
| 5         | 26   | 0.13              | 1.0                          | 0.3                            | 12.5               | 13.2                                 |
| 6         | 5.0; 10 (Ga)                                   | 0.025; 0.05 (Ga)  | 0.5                          | 0.1                            | —                  | —                                    |

цией примесного железа ( $x = 0.009$  at.%) установлены новые, точные границы интервала гибридизации  $N_{\text{Fe}} = (1.8 \cdot 10^{18} - 2.6 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ , в котором наблюдается спонтанный спиновый магнетизм донорных электронов проводимости в широком интервале температур ( $T = 5-300$  К).

В табл. 1 представлены экспериментальные значения магнитных параметров системы донорных электронов проводимости монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией железа ( $x = 0.009$  at.%) при  $T = 5$  К, исследованного в данной работе, а также значения магнитных параметров (экспериментальных и теоретических) для серии монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.012-0.13$  at.%), детально исследованных нами ранее в работе [17], для представления полной физической картины. Количественное описание кривых намагничивания  $M_H(H)$  донорных электронов проводимости монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.012-0.13$  at.%) при  $T = 5$  К для серии образцов (2\_2–6) было проведено нами ранее в работе [17] в рамках теории спонтанной спиновой поляризации, разработанной в работе [31]. Бы-

ло получено хорошее согласие эксперимента и теории. Величина относительной погрешности при определении значений намагниченности насыщения  $M_S$  и магнитного момента  $\mu_S$  при подгонке теоретических зависимостей к экспериментальным составляла  $\sim (5-10)\%$ .

Примесная намагниченность образца 2\_1\*, обедненного по железу, впервые исследована в данной работе. Экспериментальные значения спонтанной намагниченности для серии ранее исследованных нами образцов (2\_2–6) взяты из наших работ [17] при  $T = 5$  К и из [4] при  $T = 300$  К. Магнитные моменты, представленные в табл. 1, 2, пересчитаны в данной работе с учетом концентрации железа, полученной по результатам оптико-эмиссионной спектроскопии (OES). Эта методика позволяет получать значения содержания  $d$ -элементов в полупроводниковых немагнитных матрицах с высокой точностью (см. Раздел 2), что дает возможность определить точные границы интервала гибридизации, в котором наблюдается магнетизм нового типа. В работах [4,17] значения магнитных моментов  $\mu_S$  определялись с учетом концентрации железа, полученной по результатам рент-

геновского микроанализа (информация предоставлялась технологами).

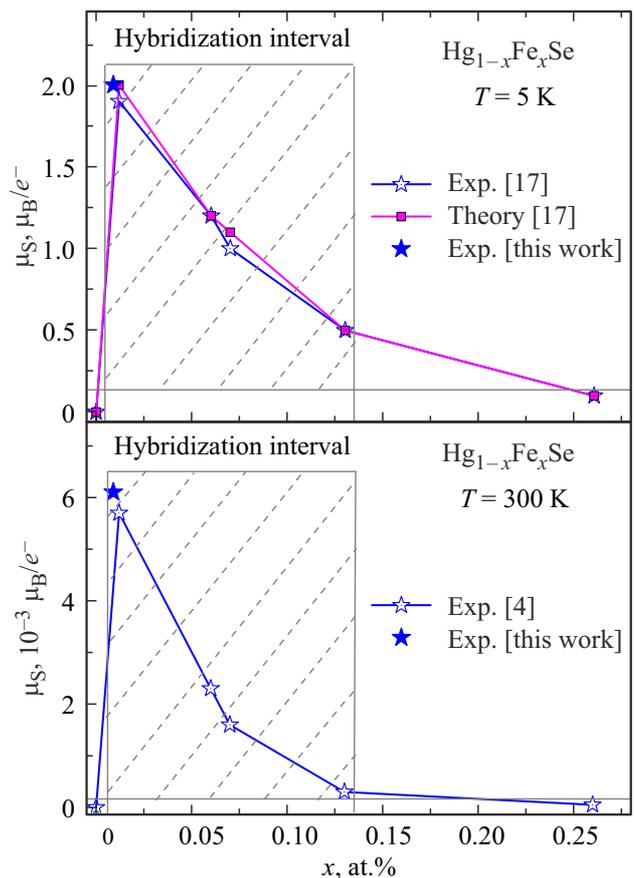
Установлено, что максимальное значение магнитного момента  $\mu_S = 2.0 \mu_B / \bar{e}$  при  $T = 5$  К наблюдается для образца 2\_1\* с минимальной концентрацией железа, который исследовался в данной работе. Т.е. магнетизм такого типа (без межпримесного взаимодействия) практически не зависит от концентрации  $d$ -примесей и может наблюдаться в DMS при самых низких значениях ( $x < 0.01$  at.%), что согласуется с теорией [31]. Этот экспериментальный факт также свидетельствует о проявлении сильного межэлектронного взаимодействия донорных электронов проводимости. Наибольшие величины спонтанного магнитного момента на  $1d$ -электрон  $\mu_S = (2.0 - 1.0) \mu_B / \bar{e}$  при  $T = 5$  К определены для серии образцов с концентрациями железа ( $x = 0.009; 0.012; 0.06; 0.07$ ) at.%. Таким образом, значения основных магнитных параметров исследуемой системы донорных электронов проводимости в  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009 - 0.13$  at.%) при  $T = 5$  К отвечают влиянию межэлектронного взаимодействия, зависящего от спина, и характерны для ферромагнетиков.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения магнитных параметров системы донорных электронов проводимости монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  с экстремально низкой концентрацией примесного железа ( $x = 0.009$  at.%) при комнатной температуре ( $T = 300$  К), а также значения магнитных параметров для серии монокристаллов  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.012 - 0.13$  at.%), исследованных нами ранее при  $T = 300$  К в работе [4].

Определено, что максимальное значение магнитного момента  $\mu_S = 6.1 \cdot 10^{-3} \mu_B / \bar{e}$  при комнатной температуре ( $T = 300$  К) также наблюдается для образца 2\_1\* с минимальной концентрацией железа, который исследовался в данной работе. Т.к. максимальный магнитный момент наблюдается при экстремально низкой концентрации магнитной примеси ( $x = 0.009$  at.%) и при высоких температурах ( $T = 300$  К), то это подтверждает вывод о сильном обменном взаимодействии донорных электронов проводимости в бесщелевом  $Hg_{1-x}Fe_xSe$ , более эффективном, чем косвенный обмен в обычных DMS (типа GaAsMn). Наибольшие величины спонтанного магнитного момента  $\mu_S = (6.1 - 1.6) \cdot 10^{-3} \mu_B / \bar{e}$  при  $T = 300$  К получены для той же серии образцов с концентрациями железа ( $x = 0.009; 0.012; 0.06; 0.07$ ) at.%, что и при низких температурах ( $T = 5$  К). Таким образом, значения основных магнитных параметров исследуемой системы донорных электронов проводимости в  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009 - 0.13$  at.%) при  $T = 300$  К также отвечают влиянию межэлектронного взаимодействия и характерны для слабых ферромагнетиков.

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости спонтанного магнитного момента  $\mu_S$  системы донорных электронов проводимости монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009 - 0.13$  at.%) при двух температурах:  $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К.

Из рис. 7 видно, что концентрационные зависимости  $\mu_S(x)$  при обеих температурах ( $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К) имеют ярко выраженные максимумы в области концентраций примесей железа, которые входят в интервал гибридизации ( $x = 0.009 - 0.13$ ) at.%, что соответствует  $N_{Fe} = (1.8 \cdot 10^{18} - 2.6 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ . Результаты, полученные при низких температурах ( $T = 5$  К), согласуются с экспериментальными данными по концентрационному максимуму подвижности, который исследовался нами ранее в работе [30], и также обусловлен эффектом гибридизации электронных состояний примеси и полосы проводимости кристалла. Установлено, что максимальные значения магнитного момента при обеих температурах наблюдаются для образца 2\_1\*, поэтому концентрация железа  $N_{Fe} = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.009$  at.%) однозначно входит в интервал гибридизации. Что касается образца (5) с концентрацией  $N_{Fe} = 2.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.13$  at.%), то, согласно результатам анализа концентрационных зависимостей магнитного момента  $\mu_S(x)$



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости спонтанного магнитного момента  $\mu_S$  системы донорных электронов проводимости монокристалла  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  ( $x = 0.009 - 0.13$  at.%) при  $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 300$  К. Значения магнитных моментов для серии образцов (2\_2-6) с концентрациями железа ( $x = 0.012 - 0.13$  at.%) — из наших работ [4,17]. Звездочкой (закрашенной) обозначено значение магнитного момента для образца 2\_1\* с минимальной концентрацией железа ( $x = 0.009$  at.%), исследованного в данной работе.

(рис. 7), проведенных в данной работе, энергия Ферми для этого образца находится на верхней границе исследуемого интервала гибридизации. Т.е. с точки зрения магнетизма интерес представляют образцы с концентрациями примесного железа в интервале  $N_{\text{Fe}} = (1.8 \cdot 10^{18} - 1.4 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ , что соответствует ( $x = 0.009 - 0.07$ ) at.%, для которых получены максимальные значения спонтанных магнитных моментов  $\mu_S$ .

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты по исследованию примесной намагниченности монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией железа ( $x = 0.009$  at.%) в широком интервале температур ( $T = 5 - 300$  К) подтверждают стабильность собственного ферромагнетизма при экстремально низких концентрациях  $d$ -примесей и при высоких температурах, вплоть до комнатной. Устойчивость магнетизма такого типа в DMS на основе  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  обусловлена уникальной электронной структурой (бесщелевой), что обеспечивает стабильность эффектов гибридизации в широком интервале температур (5–300 К), которые приводят к спонтанной спиновой поляризации донорных электронов проводимости и к спонтанному магнетизму нового типа (без межпримесного взаимодействия).

### 3.3. Спонтанный спиновый магнетизм донорных электронов проводимости

Теоретическое описание спонтанной спиновой поляризации донорных электронов проводимости в полупроводниках с низкой концентрацией  $d$ -примесей ( $< 1$  at%) развито в работе [31] на основе квантового фермижидкостного подхода. Атомные электронные состояния донорных примесей переходных элементов могут гибридизоваться с состояниями полосы проводимости. Электронная плотность каждого из этих состояний содержит компоненты, отвечающие сочетанию частичной локализации электронов на примесном ионе со свободным движением в полосе проводимости. Вклад от гибридизованных состояний донорных электронов примесных атомов описывается отдельным слагаемым в плотности состояний электронной системы кристалла. Вблизи энергии резонансного примесного уровня  $\varepsilon_r$  имеется интервал гибридизации шириной  $2\Gamma$  с плотностью состояний  $g(\varepsilon)$ , которая содержит слагаемые, отвечающие свободному движению  $g_c(\varepsilon)$  и локализации  $n_i\omega_i(\varepsilon)$  электронной плотности [17,27]:

$$g(\varepsilon) = g_c(\varepsilon) + n_i\omega_i(\varepsilon), \quad \varepsilon_r - \Gamma < \varepsilon < \varepsilon_r + \Gamma,$$

$$\int d\varepsilon\omega_i(\varepsilon) = 1, \quad (1)$$

где  $n_i$  — концентрация примесей. Эффекты гибридизации проявляются в физических свойствах при условии, когда энергия Ферми  $\varepsilon_F$  расположена вблизи донорного уровня  $\varepsilon_d$ , что наблюдается для примесных атомов железа в бесщелевом  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x < 1$  at%) (см. Раздел 2,

рис. 1). Формула (1) описывает плотность электронных состояний примесных атомов железа, которые вносят один  $d$ -электрон в интервал гибридизации [28,30]. Резонансная зависимость функции  $\omega_i(\varepsilon)$  и описание зависимости энергии Ферми  $\varepsilon_F$  от концентрации примесей  $n_i$ , характеризующей заполнение электронами состояний в интервале гибридизации, определены в рамках теории резонансного рассеяния в работе [27]. Состояния пяти из шести  $d$ -электронов примесного атома железа находятся в валентной полосе и имеют одинаковую поляризацию, а состояние оставшегося  $d$ -электрона, отвечающее противоположной поляризации, попадает в полосу проводимости и гибридизуется с состояниями полосы проводимости. Обменное взаимодействие электронов в гибридизованных состояниях приводит к возникновению локализованной спиновой плотности (локальным магнитным моментам) и спиновой поляризации вкладов в состояния электронов, отвечающих свободному движению (электронов проводимости). Локализованная и распределенная электронные плотности возникают благодаря эффекту резонансного рассеяния (гибридизации) и отвечают одной определенной энергии каждого электрона. При этом спиновая поляризация электронов проводимости осуществляется более эффективным способом, чем при косвенном обмене Рудермана–Киттеля.

Согласно теории спонтанной спиновой поляризации, часть энергии электронов гибридизованных состояний  $\beta$ , связанная со спонтанной спиновой поляризацией локализованной компоненты состояний, является линейной функцией концентрации примесей  $n_i$  и термодинамической средней величины концентрации электронов проводимости  $n_e$  [4,16,31]:

$$\beta = \psi_i n_i + \psi_{ic} n_e, \quad (2)$$

где  $\psi_i$  — константа межэлектронного взаимодействия локализованных компонент гибридизованных состояний,  $\psi_{ic}$  — константа межэлектронного взаимодействия локализованных и проводящих компонент гибридизованных состояний. Формула, подобная (2), справедлива также для вклада спонтанной спиновой поляризации в энергию проводящей компоненты гибридизованных электронных состояний. Обнаружение проявления спонтанной намагниченности в проводимости системы донорных электронов  $3d$ -примесей (Fe, Co, Ni, Cr, V) в  $\text{HgSe}:3d$  в виде аномальных вкладов в холловское сопротивление стало первым экспериментальным подтверждением возможности существования таких эффектов при экстремально низких концентрациях  $d$ -примесей ( $< 1$  at.%) [32–33]. При исследовании температурных зависимостей магнитной восприимчивости электронных систем гибридизованных состояний примесей Fe, Co и Ni в  $\text{HgSe}:3d$  было установлено, что в парамагнитной восприимчивости содержится вклад, который отвечает спонтанной поляризации [15]. Низкотемпературный ( $T = 5$  К) спонтанный магнетизм нового типа детально исследован нами в работах [16–18] на системах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  ( $x < 1$  at.%).

Недавно мы впервые обнаружили в экспериментах ферромагнетизм нового типа при комнатной температуре ( $T = 300\text{ K}$ ) на серии объемных монокристаллов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $0.012 \leq x \leq 0.13\text{ at.}\%$ ), для которых энергия Ферми близка к резонансной энергии донорного уровня и выполняется условие для гибридизации и спиновой поляризации. Для примесных вкладов были получены кривые намагничивания с параметрами, которые отвечают влиянию межэлектронного взаимодействия и характерны для ферромагнетиков. Оптико-эмиссионная спектроскопия и рентгеноструктурный анализ подтвердили, что наблюдаемый ферромагнетизм собственный („*intrinsic*“) и однозначно связан с  $d$ -электронами внешних оболочек примесных атомов железа [4].

В данной работе экспериментально исследована спонтанная намагниченность монокристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.009\text{ at.}\%$ ) с минимальной концентрацией примесного железа и получены результаты, подтверждающие, что ферромагнетизм нового типа сохраняет стабильность при экстремально низких концентрациях  $d$ -примесей ( $< 0.01\text{ at.}\%$ ) и при высоких температурах ( $T = 300\text{ K}$ ), что подтверждает эффективность нового механизма обменного взаимодействия донорных электронов проводимости, предсказанного ранее теоретически [31].

#### 4. Заключение

В настоящей работе при исследовании спонтанной намагниченности объемного монокристалла DMS на основе  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с экстремально низкой концентрацией примесного железа ( $x = 0.009\text{ at.}\%$ ) в широком интервале температур ( $T = 5\text{--}300\text{ K}$ ) получено экспериментальное подтверждение температурной стабильности ферромагнетизма нового типа в сильно разбавленном магнитном пределе ( $x < 0.01\text{ at.}\%$ ), который сохраняется при комнатной температуре и не зависит от концентрации  $d$ -примесей. Наблюдаемый эффект объясняется в рамках разработанной теории спонтанной спиновой поляризации [31]. Установлен новый механизм спиновой поляризации электронов проводимости в полупроводниках, который действует в широком интервале температур ( $5\text{--}300\text{ K}$ ) и обусловлен уникальной (бесщелевой) электронной структурой  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ , гибридизацией примесных состояний и обменным взаимодействием донорных электронов проводимости, более эффективным, чем косвенный обмен Рудермана–Киттеля. Данный механизм спиновой поляризации обладает определенной универсальностью, поскольку он не связан с межпримесными взаимодействиями и поэтому может проявляться при экстремально низких концентрациях  $d$ -примесей, а также в полупроводниковых структурах пониженной размерности.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00126, <https://rscf.ru/project/23-22-00126/>.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Л.Д. Паранчич (Черновицкий национальный университет, г. Черновцы, Украина) за предоставленный монокристалл. Также авторы выражают благодарность В.Т. Сурикову (ИХТТ УрО РАН) за проведение экспериментов по оптико-эмиссионной спектроскопии, В.С. Гавико — за проведение рентгеноструктурного анализа, а также А.Ф. Губкину — за помощь в проведении магнитных измерений. Рентгеноструктурные исследования и магнитные измерения проведены на оборудовании ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

#### Список литературы

- [1] T. Dietl, H. Ohno. Review of Modern Physics **86**, 187 (2014).
- [2] W. Xiao-Lin, D. Sci Xue, Z. Chao. NPG Asia Materials **2**, 31 (2010).
- [3] Dyakonov M.I. Spin Physics in Semiconductors. AG: Springer International Publishing (2017). 532 c.
- [4] T.E. Govorkova, V.I. Okulov, E.A. Pamyatnykh, A.A. Vaulin, V.S. Gaviko, V.T. Surikov. Results in Physics **56**, 1, 107307 (2024).
- [5] L. Chen, S. Yan, P.F. Xu, J. Lu, W. Z. Wang, J. J. Deng, X. Qian, Y. Ji, J.H. Zhao. Appl. Phys. Lett. **95**, 182505 (2009).
- [6] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, S. Von Molnar. Nano Lett. **11**, 2584 (2011).
- [7] E.T. Jira, H.D. Berry. Advances in Condensed Matter Physics. 8860586 (2023).
- [8] I.A. Kokurin, N.S. Averkiev. Phys. Rev. B **109**, 214415 (2024).
- [9] S. Qi, F. Jiang, J. Fan, H. Wu, S.B. Zhang, G.A. Gehring, Z. Zhang, X. Xu. Phys. Rev. B **84**, 205204 (2011).
- [10] S. Kanwal, M.T. Khan, A. Zaman, V. Tirth, A. Algahtani, T. Al-Mughanam. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures **18**, 3, 1025 (2023).
- [11] R. Anithadevi, J. Kalpana, D. Shanthi, C. Ravichandran. Journal of Ovonic Research **19**, 5, 493 (2023).
- [12] M.S. Khan, B. Zou, A. Bukhtiar, W.G. Huang. Nanotechnology **35**, 265204 (2024).
- [13] V.I. Okulov, G.A. Alshanskii, V.L. Konstantinov, A.V. Koryolov, E.A. Neifeld, L.D. Sabirzyanova, E.A. Pamyatnykh, S.U. Paranchich. Low Temp. Phys. **30**, 5, 417 (2004).
- [14] V.I. Okulov, E.A. Pamyatnykh, A.V. Gergert. Fiz. Met. Metall. **101**, 1, 11 (2006).

- [15] T.E. Govorkova, A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, M.D. Andriichuk, A.F. Gubkin, L.D. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **41**, 2, 154 (2015).
- [16] T.E. Govorkova, V.I. Okulov. *Low Temp. Phys.* **44**, 11, 1221 (2018).
- [17] T.E. Govorkova, V.I. Okulov, K.A. Okulova. *Low Temp. Phys.* **45**, 2, 234 (2019).
- [18] T.E. Govorkova, V.I. Okulov. *Phys Solid State*, **64**, 1, 58 (2022).
- [19] M.S. Khan, B. Zou, S. Yao, A. Bukhtiar, W.G. Huang, Z. Zhou. *JMMM*, **567**, 170344 (2023).
- [20] Z.Y. Feng, L.C. Chai, Z.G. Guo, Q.N. Ren, Y.L. Jing, Y. Yang. *Applied Physics A* **126** 896 (2020).
- [21] H. Wang, S. Sun, J. Lu, J. Xu, X. Lv, Y. Peng, X. Zhang, Y. Wang, G. Xiang. *Adv. Funct. Materials* **30**, 38, 2002513 (2020).
- [22] L. Shen, X. Zhang, H. Wang, J. Li, G. Xiang. *JMMM* **560**, 169630 (2022).
- [23] J. Li, X. Zhang, X. Wang, X. Wang, G. Xiang. *Nanotechnology* **35**, 175708 (2024).
- [24] J. Xue, H. Yan, W. Liu, T. Zhou, X. Zhao. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 7 (2021).
- [25] F. Kabir, A. Murtaza, A. Saeed, A. Ghani, A. Ali, S. Khan, L. Kaili, Z. Qizhong, Y. Kang Kang, S. Yang. *J. Mater. Sci. Mater. Electron* **32**, 10734 (2021).
- [26] A. Bandyopadhyay, N. Gupta, M. Nath, S. Chakraborty, S. Sutradhar. *Vacuum* **183**, 109786 (2021).
- [27] V.I. Okulov. *Low Temp. Phys.* **30**, 11, 897 (2004).
- [28] V.I. Okulov, L.D. Sabirzyanova, K.S. Sazonova, S.Yu. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **30**, 4, 328 (2004).
- [29] V.I. Okulov, L.D. Sabirzyanova, E.Z. Kurmaev, L.D. Finkel'shtein, R.F. Karimov, A. Moewes, S.Yu. Paranchich. *JETP Lett* **81**, 2, 80 (2005).
- [30] V.I. Okulov, T.E. Govorkova, V.V. Gudkov, I.V. Zhevstovskikh, A.V. Korolyev, A.T. Lonchakov, K.A. Okulova, E. A. Pamyatnykh, S.Yu. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **33**, 2–3, 207 (2007).
- [31] V.I. Okulov, E.A. Pamyatnykh, V.P. Silin. *Low Temp. Phys.* **37**, 9–10, 798 (2011).
- [32] A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, T.E. Govorkova, M.D. Andriichuk, L.D. Paranchich. *JETP Lett.* **96**, 6, 444 (2012).
- [33] A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, E.A. Pamyatnykh, T.E. Govorkova, M.A. Andriichuk, L.D. Paranchich, S.B. Bobin, V.V. Deryushkin. *Solid State Phenomena* **233–234**, 456 (2015).
- [34] A.T. Lonchakov, S.B. Bobin, V.V. Deryushkin, V.I. Okulov, T.E. Govorkova, V.N. Neverov, E.A. Pamyatnykh, L.D. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **43**, 4, 504 (2017).
- [35] A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, E.A. Pamyatnykh, S.B. Bobin, V.V. Deryushkin, T.E. Govorkova, V.N. Neverov, L.D. Paranchich. *JMMM* **440**, 2 (2017).
- [36] V.I. Okulov, A.T. Lonchakov, T.E. Govorkova, K.A. Okulova, S.M. Podgornykh, L.D. Paranchich, S.Yu. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **37**, 3, 220 (2011).
- [37] V.I. Okulov, V.G. Gudkov, I.V. Zhevstovskikh, A.T. Lonchakov, L.D. Paranchich, S.Yu. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **37**, 4, 347 (2011).
- [38] V.I. Okulov, T.E. Govorkova, I.V. Zhevstovskikh, A.T. Lonchakov, K.A. Okulova, E.A. Pamyatnykh, S.M. Podgornykh, M.D. Andriichuk, L.D. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **39**, 4, 384 (2013).
- [39] T.E. Govorkova, I.V. Zhevstovskikh, A.T. Lonchakov, V.I. Okulov, K.A. Okulova, S.M. Podgornykh, S.B. Bobin, V.V. Deryushkin, L.D. Paranchich. *Low Temp. Phys.* **43**, 4, 508 (2017).
- [40] И.М. Цидильковский. *ФТП* **24**, 593 (1990).
- [41] J.K. Furdyna, J. Kossut. *Diluted Magnetic Semiconductors*. N. Y.: Academic Press (1988). 496 p.
- [42] S. Singh, P. Singh. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **41**, 2, 135 (1980).

*Редактор К.В. Емцев*