

## Магнитные свойства сплавов $Pb_{1-y}Sc_yTe$

© Е.П. Скипетров<sup>1</sup>, Е.В. Богданов<sup>1</sup>, Л.А. Скипетрова<sup>1</sup>, А.А. Соловьев<sup>1</sup>, А.В. Кнотько<sup>2,3</sup>, В.Е. Слынько<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины,  
58001 Черновцы, Украина

E-mail: skip@mig.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2021 г.

В окончательной редакции 2 августа 2021 г.

Принята к публикации 2 августа 2021 г.

Исследованы полевые зависимости намагниченности ( $B \leq 9$  Тл,  $T = 2-70$  К) образцов из монокристаллического слитка  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  ( $y = 0.01$ ), синтезированного методом Бриджмена. Установлено, что, в соответствии с общепринятой моделью перестройки электронной структуры сплавов при легировании, в исследованных образцах отсутствует парамагнитный вклад одиночных ионов скандия, находящихся в узлах подрешетки металла. Намагниченность образцов содержит несколько вкладов: суперпарамагнетизм кластеров скандия, линейные по полю диамагнетизм кристаллической решетки и парамагнетизм свободных электронов, а также осциллирующий вклад эффекта де Гааза—ван Альфена. Полевые зависимости основного вклада кластеров скандия успешно аппроксимированы с помощью функции Ланжевена. Определены средние концентрация, магнитный момент и суммарный магнитный момент кластеров в единице объема образца при увеличении концентрации примеси вдоль слитка.

**Ключевые слова:** сплавы на основе PbTe, примеси 3d-переходных металлов, перестройка электронной структуры, полевые зависимости намагниченности, суперпарамагнетизм кластеров скандия.

DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51701.9723

### 1. Введение

В разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) на основе полупроводников  $A^IVB^VI$  с примесями 3d-переходных металлов ионы примеси замещают атомы в подрешетке металла и могут находиться в двух зарядовых состояниях:  $Im^{2+}$  и  $Im^{3+}$ . При этом магнитные моменты ионов примеси определяются только их спиновыми моментами, а орбитальные моменты считаются „замороженными“ [1–3]. В конечном счете магнитные свойства этих РМП, которые в основном являются парамагнетиками, зависят от концентраций ионов примеси в состояниях 2+ и 3+, имеющих разные магнитные моменты, и положения уровня Ферми относительно краев энергетических зон и уровней примесей [1–9].

В сплавах, легированных скандием, примесные ионы  $Sc^{2+}(3d^1)$  должны обладать минимальными спиновым ( $S = 1/2$ ) и соответственно магнитным моментами, а в состоянии  $Sc^{3+}(3d^0)$  быть магнитонейтральными. Известно, что в сплавах  $Pb_{1-x-y}Sn_xSc_yTe$  ( $x = 0-0.045$ ) резонансный примесный уровень скандия  $E_{Sc}$  находится высоко в зоне проводимости, гораздо выше уровня Ферми в нелегированных образцах ( $E_{Sc} \approx E_c + 280$  мэВ при  $T = 4.2$  К) [10,11]. Поэтому при легировании, с ростом концентрации донорной примеси Sc, в результате процессов самоионизации ионов при-

меси ( $Sc^{2+} \rightarrow Sc^{3+} + e_{band}$ ) происходит заполнение пустых состояний под уровнем скандия (сначала в валентной зоне, а затем и в зоне проводимости),  $p-n$ -инверсия типа проводимости и монотонное увеличение концентрации электронов от  $10^{16}$  почти до  $10^{20}$   $см^{-3}$ . При этом ионы Sc в узлах подрешетки металла сначала должны находиться только в электрически активном, но немагнитном состоянии 3+. И только затем, после заполнения зоны проводимости вплоть до резонансного уровня скандия и пиннинга уровня Ферми этим уровнем, когда концентрация электронов достигает насыщения ( $n_{sat} \approx 10^{20}$   $см^{-3}$ ), может наблюдаться примесный парамагнетизм, связанный с появлением магнитоактивных ионов скандия в состоянии 2+.

В то же время экспериментально установлено, что в  $n-Pb_{1-y}Sc_yTe$  [12] и даже  $p-Pb_{1-x-y}Sn_xSc_yTe$  с уровнем Ферми, расположенным в валентной зоне [13], при низких температурах наблюдается заметный „кюривейссовский“ парамагнитный вклад в намагниченность, связанный, по-видимому, с существованием ионов или кластеров ионов  $Sc^{2+}(3d^1)$  в кристаллах. Эти результаты противоречат описанной выше модели перестройки электронной структуры сплавов с примесью скандия при легировании и требуют проведения дополнительных исследований магнитных свойств этих РМП. Поэтому в настоящей работе исследованы полевые зависимости

намагниченности ( $B \leq 9$  Тл,  $2.0 \leq T \leq 70$  К) в образцах из монокристаллического слитка  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  ( $y = 0.01$ ) при вариации концентрации скандия вдоль слитка. Основными целями были выделение основных вкладов в намагниченность, проверка описанной выше модели перестройки электронной структуры при легировании, определение магнитных моментов парамагнитных центров и зависимости их концентрации от содержания примеси скандия в сплавах.

## 2. Образцы, методика эксперимента

В работе исследовались образцы из монокристаллического слитка  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  с номинальной концентрацией скандия  $y = 0.01$ , синтезированного вертикальным методом Бриджмена из смеси соединений  $PbTe$  и  $Sc_5Te_8$ . Исходные соединения были предварительно получены из особо чистых компонентов (Pb — 99.9999%, Sc — 99.9%, Te — 99.9997%). Методика подготовки исходных компонентов и синтеза монокристаллов подробно описана в работах [10,11,14]. С помощью струнной резки слиток разрезался перпендикулярно оси роста, совпадающей с точностью до нескольких угловых градусов с кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ , на 28 шайб толщиной  $\sim 1.5$  мм. Номера шайб далее используются как номера исследованных образцов.

Однородность образцов и распределение примеси скандия вдоль слитка определялись методом рентгенофлуоресцентного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Germany) с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, England). В пределах экспериментальной погрешности все образцы имеют хорошую однородность. В отличие от сплавов  $Pb_{1-x-y}Sn_xCr_yTe$ ,  $Pb_{1-x-y}Sn_xV_yTe$  и  $Pb_{1-y}Fe_yTe$ , в которых были обнаружены области, обогащенные атомами примеси, и микроскопические включения соединений атомов примеси с теллурием [5,14–16], все образцы  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  не содержат подобных областей и заметных включений второй фазы. Это означает, что предел растворимости примеси скандия в слитке не превышен, что может быть связано со спецификой легирования скандием (растворение скандия из соединения  $Sc_5Te_8$  в теллуриде свинца в процессе роста).

В отличие от сплавов на основе  $PbTe$ , легированных Cr, V и Fe, распределение Sc вдоль монокристаллического слитка имеет инверсный характер: концентрация примеси возрастает от конца к началу слитка (рис. 1). Такое anomальное распределение примеси в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  наблюдалось ранее в сплавах  $Ge_{1-x}Sn_xTe$ , легированных Mn, и объяснялось оттеснением примеси к началу слитка в процессе роста монокристалла за счет образования тяжелых комплексов  $MnTe$  в жидкой фазе [10,17,18]. Поэтому для аппроксимации распределения Sc в исследуемых образцах  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  использовалась экспоненциальная зависимость  $y(L)$ , характерная

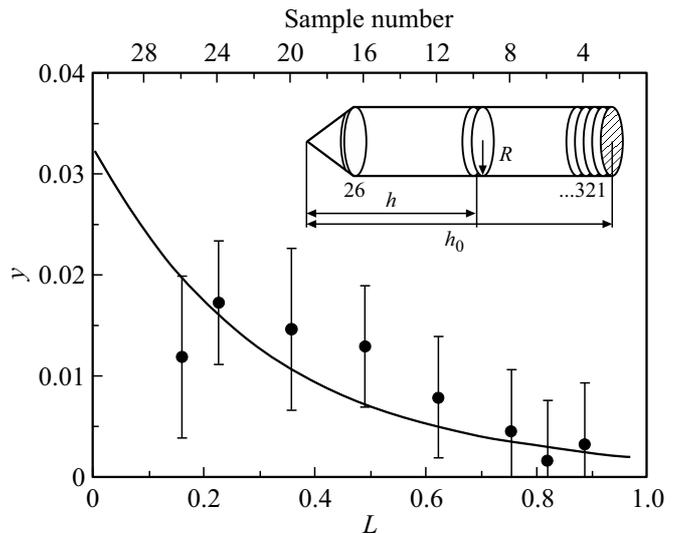


Рис. 1. Распределение примеси скандия по длине монокристаллического слитка  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  ( $y = 0.01$ ) (точки — данные рентгенофлуоресцентного микроанализа, линия — аппроксимация распределения, построенная по формуле (1) [10]).

для примеси Mn [10]:

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{L}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{L}{t_2}\right), \quad (1)$$

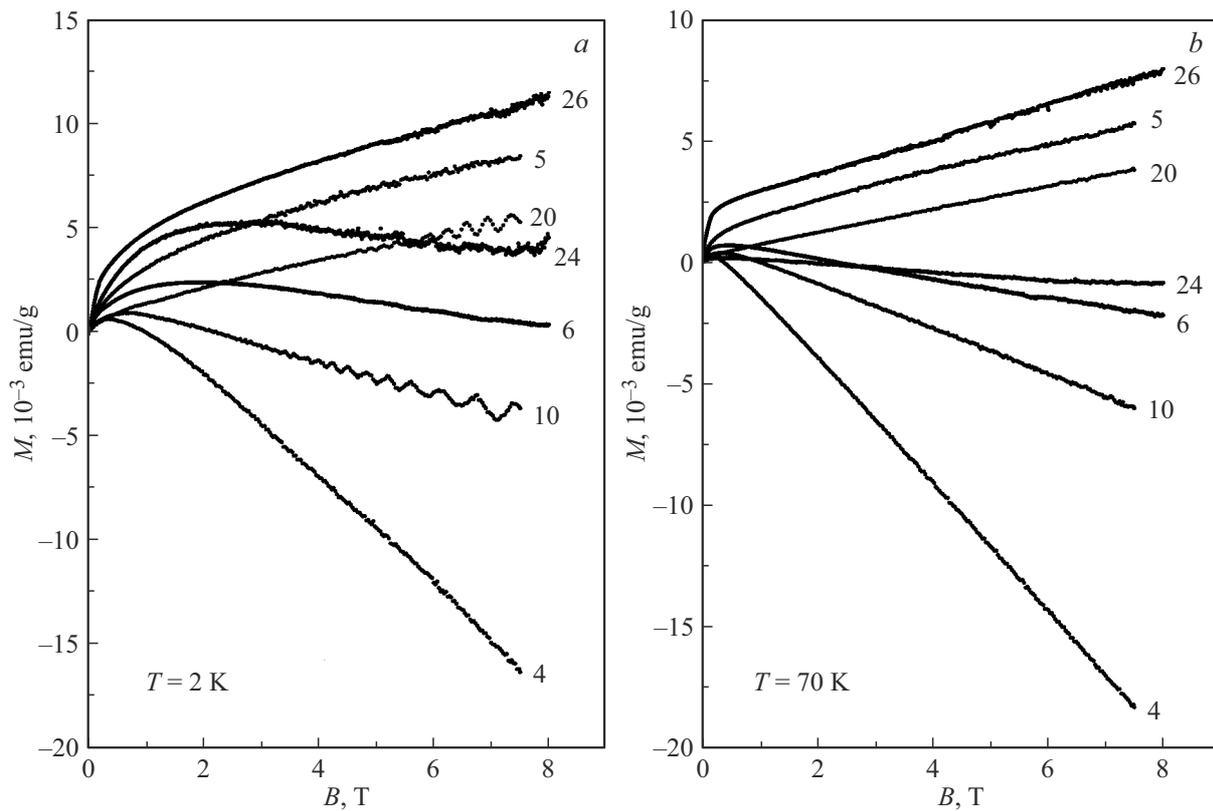
где  $L = h/h_0$  — относительная координата шайбы,  $h$  — расстояние от начала слитка до середины шайбы,  $h_0$  — полная длина слитка,  $A_1, A_2, t_1, t_2$  — подгоночные параметры.

Пространственное распределение скандия вдоль слитка оценивалось по методу наименьших квадратов с помощью уравнения (1) с учетом того, что площадь под кривой должна соответствовать полной концентрации скандия в слитке ( $y = 0.01$ ). В дальнейшем мы будем считать, что концентрация примеси скандия монотонно увеличивается от конца к началу слитка в соответствии со сплошной линией на рис. 1.

Для исследования магнитных свойств из шайб при температуре жидкого азота выкалывались образцы, близкие по форме к прямоугольным параллелепипедам весом 40–80 мг. Полевые зависимости намагниченности сплавов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  исследовались при температурах 2.0–70 К в магнитных полях до 9 Тл на вибрационном магнитометре установки PPMS-9 (Quantum Design, USA).

## 3. Полевые зависимости намагниченности

Установлено, что при низких температурах во всех исследованных образцах полевые зависимости намагниченности  $M(B)$  содержат линейный по полю вклад, преобладающий в сильных магнитных полях ( $B > 2$ –4 Тл),



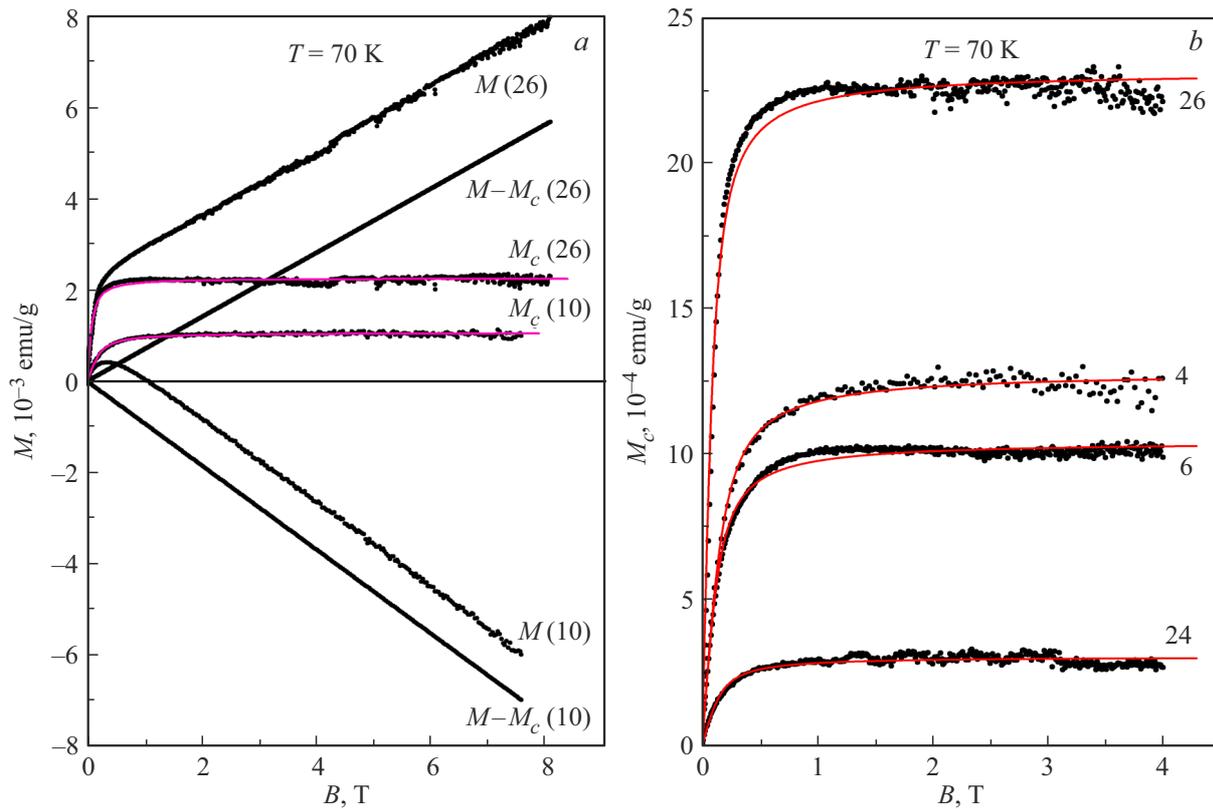
**Рис. 2.** Полевые зависимости намагниченности сплавов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  при температурах  $T = 2$  К (а) и  $T = 70$  К (б) (номера кривых соответствуют номерам исследованных образцов).

и нелинейный по полю парамагнитный вклад „бриллюэновского“ типа, выходящий на насыщение в тех же сильных полях (рис. 2, а). Кроме того, в ряде образцов (наиболее ярко в образцах 10 и 20) на линейных участках зависимостей  $M(B)$  проявляется осцилляционная зависимость намагниченности, связанная, очевидно, с эффектом де Гааза–ван Альфена.

Линейный по полю вклад имеет как отрицательный (в основном в образцах из конца слитка с минимальными концентрациями электронов), так и положительный (в основном в образцах из начала слитка с максимальными концентрациями электронов) наклон. При этом магнитная восприимчивость  $\chi$ , соответствующая этому вкладу, немонотонно увеличивается с ростом концентрации скандия вдоль слитка примерно от  $-2.5 \cdot 10^{-7}$  до  $+0.8 \cdot 10^{-7}$  эме  $\cdot$  г $^{-1}$   $\cdot$  Э $^{-1}$ . Учитывая то, что теоретическое и экспериментальные значения диамагнитной восприимчивости кристаллической решетки для нелегированного и легированного примесью  $3d$ -переходных металлов PbTe находятся в диапазоне от  $-3.0 \cdot 10^{-7}$  до  $-3.5 \cdot 10^{-7}$  эме  $\cdot$  г $^{-1}$   $\cdot$  Э $^{-1}$  [1,4,19–21], можно считать, что линейный по полю вклад в намагниченность в основном содержит диамагнитный вклад кристаллической решетки, а также в целом парамагнитный вклад свободных электронов, величина которого увеличивается с ростом концентрации примеси скандия вдоль слитка.

Причины нерегулярности изменения вклада свободных электронов с ростом концентрации скандия вдоль слитка пока не ясны, но можно предположить, что она связана со спецификой парамагнетизма свободных носителей заряда в многодолинных полупроводниках с неквадратичным и сильно анизотропным электронным спектром, к которым относятся все сплавы на основе теллурида свинца [22], а также с произвольной ориентацией образцов относительно направления магнитного поля при исследовании полевых зависимостей намагниченности.

При повышении температуры от 2 до 70 К линейные вклады в намагниченность исследованных образцов сохраняются и практически не изменяются по величине, а осцилляции де Гааза–ван Альфена и нелинейность „бриллюэновского“ типа на зависимостях  $M(B)$  быстро исчезают (рис. 2, б). В то же время на полевых зависимостях намагниченности проявляется дополнительная особенность: нелинейный по полю и быстро насыщающийся с ростом поля (в полях до 1 Тл) вклад, который при низких температурах маскировался „бриллюэновским“ вкладом. Подобный вклад в намагниченность наблюдался ранее в сплавах  $Pb_{1-y}Fe_yTe$  и связывался с существованием магнитных кластеров ионов примеси, концентрация и средний магнитный момент которых увеличивались с ростом концентрации примеси железа в образцах [6–8,23].



**Рис. 3.** Примеры выделения вклада магнитных кластеров  $M_c$  в намагниченность образцов 10 и 26 (*a*) и полевые зависимости этого вклада  $M_c(B)$  для серии образцов (*b*) (номера кривых соответствуют номерам исследованных образцов).

Предполагая, что и в нашем случае этот дополнительный вклад связан с формированием кластеров ионов скандия, для его выделения мы использовали методику, предложенную ранее в работах [7,8]. В рамках этого подхода считалось, что при  $T = 70$  К в исследованном диапазоне магнитных полей „бриллюэновский“ вклад в намагниченность линейризуется и складывается с другими линейными по полю вкладами (с диамагнетизмом кристаллической решетки и вкладом свободных носителей заряда). Поэтому вклад кластеров ионов скандия в каждом образце можно получить, вычитая полный линейный ход намагниченности из полевой зависимости намагниченности  $M(B)$  при  $T = 70$  К. На рис. 3, *a* приведены характерные примеры этой процедуры выделения вклада кластеров  $M_c(B)$  для образцов 10 и 26, а на рис. 3, *b* представлены полевые зависимости полученного таким образом кластерного вклада для образцов 4, 6, 24 и 26.

Затем, предполагая, что, так же как и в исследованных ранее сплавах  $Pb_{1-y}Fe_yTe$ , вклад кластеров ионов скандия  $M_c(B)$  не изменяется при понижении температуры, мы провели его вычитание из исходных зависимостей  $M(B)$  при  $T = 2$  К для всех образцов (рис. 4, *a*). И наконец, на зависимостях  $(M - M_c)(B)$  по участкам кривых в сильных магнитных полях ( $B > 5$  Тл) определили линейный по полю вклад  $M_0(B)$ , содержащий вклады кристаллической решетки и свободных носителей заряда при  $T = 2$  К, и вычли его из зависимостей  $(M - M_c)(B)$  для каждого образца. Полученные

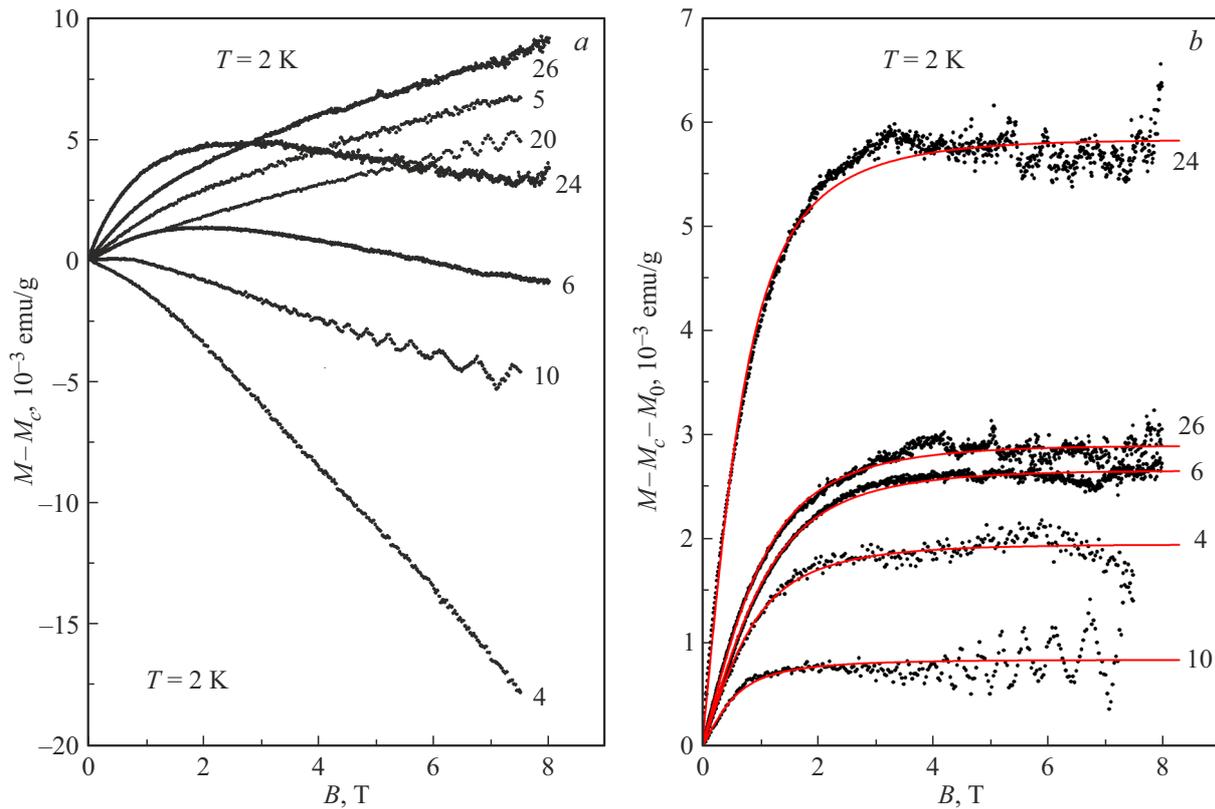
таким образом зависимости  $(M - M_c - M_0)(B)$  (рис. 4, *b*) теперь должны содержать только парамагнитный вклад в намагниченность исследованных сплавов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  и могут использоваться для определения параметров парамагнитных центров в образцах.

#### 4. Параметры кластеров и парамагнитных центров

Экспериментальные зависимости  $M_c(B)$ , представленные на рис. 3, *a* и *b*, использовались для определения параметров кластеров скандия, которые так же, как и ранее в работах [7,8,23], представлялись мелкими частицами, состоящими из большого числа атомов или ионов примеси. Считалось, что магнитные моменты кластеров, случайным образом ориентированные в нулевом магнитном поле, быстро упорядочиваются с ростом магнитного поля. Поэтому для аппроксимации полевых зависимостей вклада кластеров  $M_c(B)$  использовалась классическая функция Ланжевена [24]:

$$M_c(B) = \frac{1}{\rho} N_c m_c \left[ \coth\left(\frac{m_c B}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{m_c B}\right) \right], \quad (2)$$

где  $\rho \approx 8.2$  г/см<sup>3</sup> — плотность PbTe,  $N_c$  — средняя концентрация кластеров,  $m_c$  — средний магнитный момент кластера,  $k_B$  — постоянная Больцмана.



**Рис. 4.** Полевые зависимости намагниченности сплавов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  при температуре  $T = 2$  К после вычитания вклада магнитных кластеров (а) и последующего вычитания линейного по полю вклада (b) (номера кривых соответствуют номерам исследованных образцов).

**Таблица 1.** Параметры кластеров скандия, определенные по полевым зависимостям намагниченности  $M_c$  образцов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  при  $T = 70$  К

Номер образца	y	$m_c, \mu_B$	$N_c, 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$N_c m_c, 10^{17} \mu_B/\text{см}^3$
4	0.0024	1318	8.6	11.3
5	0.0027	684	21.0	14.4
6	0.0029	1618	5.7	9.2
10	0.0041	1054	8.9	9.4
20	0.0106	1128	2.3	2.6
24	0.0160	1455	1.9	2.7
26	0.0197	2333	8.8	20.4

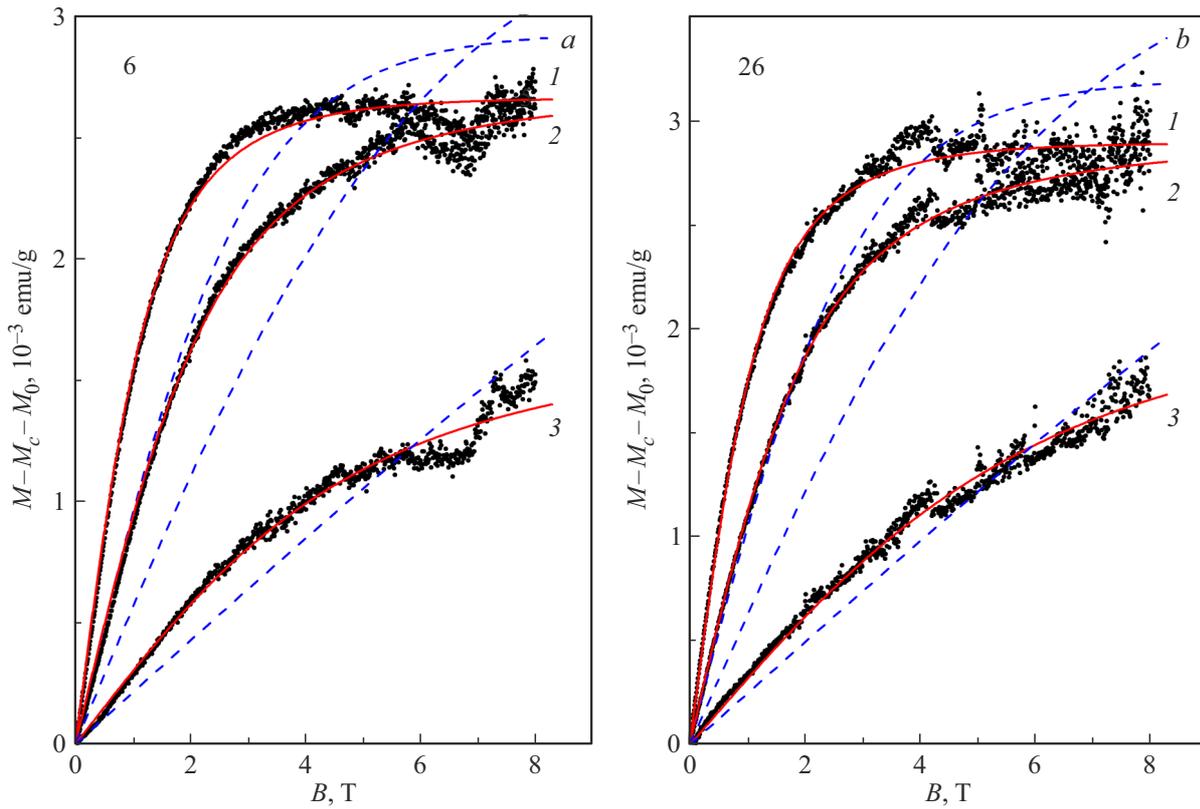
Результаты аппроксимации для исследованных в работе образцов представлены сплошными линиями на рис. 3, а и b, а соответствующие этим линиям параметры кластеров приведены в табл. 1. Хорошо видно, что так же, как и в исследованных ранее сплавах  $Pb_{1-y}Fe_yTe$ , среднее число атомов или ионов примеси в кластерах находится на уровне  $(1-2) \cdot 10^3$ . В то же время, в отличие от сплавов  $Pb_{1-y}Fe_yTe$ , средний магнитный момент кластеров  $m_c$  и, следовательно, средний размер кластеров лишь слабо и нерегулярно меняются вдоль слитка. Средние значения концентрации кластеров  $N_c$  и

суммарного магнитного момента кластеров в единице объема образца  $N_c m_c$  также немонотонно изменяются вдоль слитка и примерно на порядок меньше, чем в сплавах  $Pb_{1-y}Fe_yTe$ .

При определении основных параметров парамагнитных центров в исследованных нами сплавах  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  учитывалось, что, в отличие от ионов примесей железа и ванадия, для которых ионы примеси в обоих зарядовых состояниях (в состояниях  $2+$  и  $3+$ ) магнитоактивны и могут давать аддитивные вклады в намагниченность, ионы скандия магнитоактивны только в состоянии  $Sc^{2+}(3d^1)$  со спином  $S = 1/2$ . Поэтому экспериментальные зависимости  $(M - M_c - M_0)(B)$  (рис. 4, b и 5), полученные нами для каждого образца, аппроксимировались модифицированной функцией Бриллюэна [7,9,25,26]:

$$M(B) = \frac{1}{\rho} NgS\mu_B \left( \frac{2S+1}{2S} \coth \left( \frac{2S+1}{2S} \frac{gS\mu_B B}{k_B(T-T_0)} \right) - \frac{1}{2S} \coth \left( \frac{1}{2S} \frac{gS\mu_B B}{k_B(T-T_0)} \right) \right), \quad (3)$$

где  $\rho \approx 8.2 \text{ г/см}^3$  — плотность PbTe,  $N$  и  $S$  — концентрация и спин ионов скандия в состоянии  $Sc^{2+}(3d^1)$ ,  $g$ -фактор равен 2,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_0$  — подгоночный параметр, учитывающий возможное слабое взаимодействие ионов примеси.



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности  $(M - M_c - M_0)(B)$  образцов 6 и 26, аппроксимированные модифицированной функцией Бриллюэна (штриховые линии) и функцией Ланжевена (сплошные линии), при вариации температуры,  $T$ , К: 1 — 2, 2 — 4.2, 3 — 15 К.

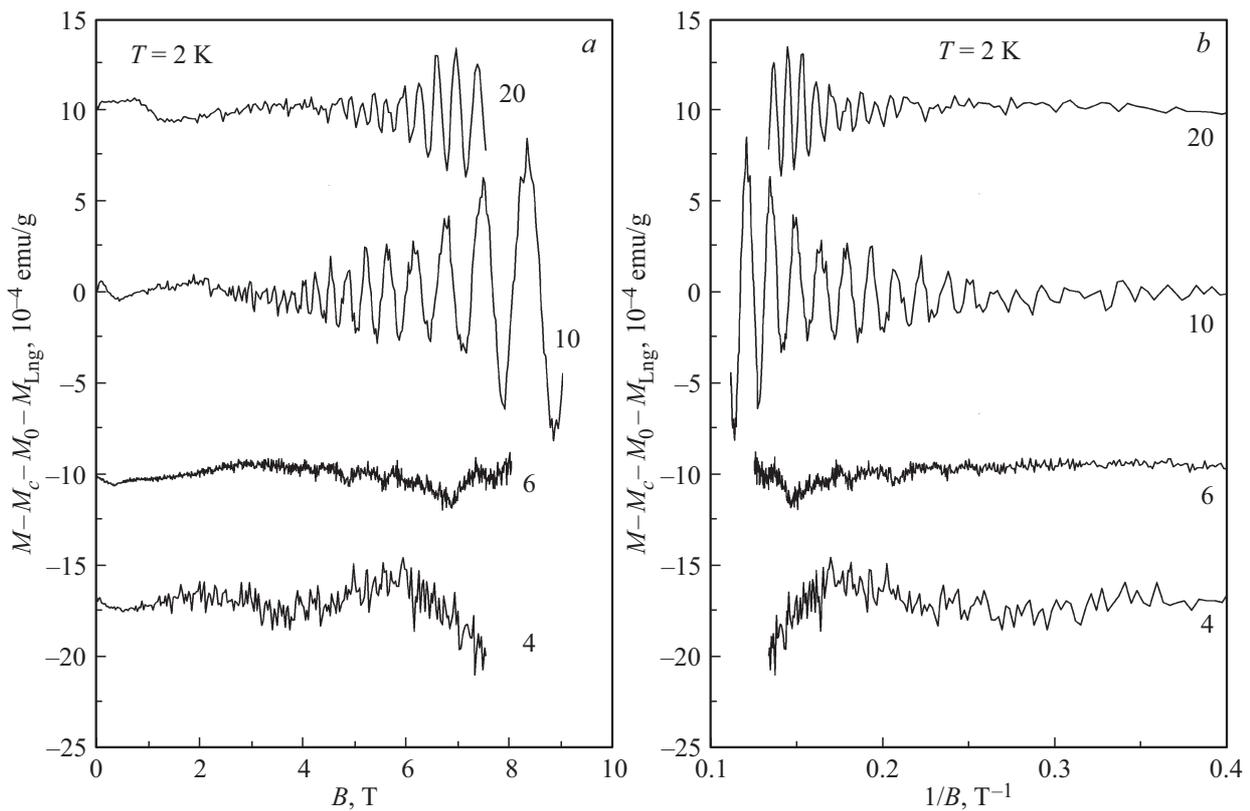
При построении теоретических полевых зависимостей намагниченности в качестве подгоночных параметров использовались концентрация магнитных ионов  $N$  и температура  $T_0$ . Результаты расчетов для двух из исследованных образцов представлены штриховыми линиями на рис. 5. Оказалось, что при фиксированном спине ионов скандия ( $S = 1/2$ ) во всех образцах не удается добиться удовлетворительного согласия теоретических кривых с экспериментальными, так как экспериментальные значения намагниченности намного быстрее увеличиваются с ростом магнитного поля и стремятся к насыщению в существенно меньших магнитных полях, чем теоретические. Улучшения согласия можно достичь, предполагая, что не только при  $T = 70$  К, но и при низких температурах магнитными центрами являются кластеры примесных ионов или атомов, рассматривая магнитный момент кластеров еще одним варьируемым параметром.

Для проверки этого предположения мы аппроксимировали зависимости  $(M - M_c - M_0)(B)$ , представленные на рис. 5, функцией Ланжевена (2), рассматривая средний магнитный момент  $m_c$  и концентрацию кластеров  $N_c$  в качестве варьируемых параметров (сплошные линии на рис. 5). Используя такой же подход, мы построили и теоретические кривые на рис. 4,  $b$  для серии исследованных образцов при  $T = 2$  К, а в табл. 2 и 3 представили основные параметры кластеров во всех образцах.

**Таблица 2.** Параметры кластеров скандия, определенные по полевым зависимостям намагниченности  $M - M_c - M_0$  двух образцов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  при вариации температуры

Номер образца	$T$ , К	$m_c$ , $\mu_B$	$N_c$ , $10^{17}$ $cm^{-3}$	$N_c m_c$ , $10^{17}$ $\mu_B/cm^3$
6	2.0	4.2	5.6	23.7
	4.2	5.0	4.7	23.6
	15	10.0	1.5	15.1
26	2.0	4.6	5.6	25.9
	4.2	5.8	4.4	25.3
	15	7.8	2.5	19.3

Хорошо видно, что согласие теоретических кривых с экспериментальными существенно улучшилось. При низких температурах средний магнитный момент кластеров составляет 5–6 магнетонов Бора, т. е. в  $\sim 250$  раз меньше, а средняя концентрация кластеров на 3 порядка больше, чем при  $T = 70$  К (см. табл. 1, 2 и 3). Поэтому средний вклад кластеров с низкими магнитными моментами в общую намагниченность образцов  $M(B)$ , который можно характеризовать произведением  $N_c m_c$ , примерно вдвое больше вклада кластеров с большими магнитными моментами.



**Рис. 6.** Осцилляции де Гааза–ван Альфена в прямом и обратном магнитных полях при температуре  $T = 2$  К для ряда образцов  $Pb_{1-y}Sc_yTe$ .

Таким образом, оказалось, что как при  $T = 70$  К, так и при низких температурах ( $T < 15$  К) полевые зависимости намагниченности удается удовлетворительно аппроксимировать только функцией Ланжевена в предположении формирования магнитных кластеров ионов или атомов скандия. Поэтому можно заключить, что, как и предполагалось в рамках описанной во Введении общепринятой модели перестройки электронной структуры сплавов на основе  $PbTe$ , легированных скандием, ионы скандия в зарядовом состоянии  $3+$ , находящиеся в узлах подрешетки свинца, действительно не дают вклада в намагниченность. В то же время весь, как мы его до сих пор называли, „кюри-вейссовский“ или

**Таблица 3.** Параметры кластеров скандия, определенные по полевым зависимостям намагниченности  $M - M_c - M_0$  для  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  при  $T = 2$  К

Номер образца	$y$	$m_c, \mu_B$	$N_c, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$N_c m_c, 10^{17} \mu_B/\text{см}^3$
4	0.0024	5.6	3.1	17.2
5	0.0027	3.6	4.7	16.9
6	0.0029	4.2	5.6	23.7
10	0.0041	9.3	0.80	7.4
20	0.0106	4.4	1.6	7.2
24	0.0160	7.0	7.4	51.6
26	0.0197	4.6	5.6	25.9

„бриллиэновский“ парамагнитный вклад связан, по-видимому, не с парамагнетизмом одиночных ионов скандия, а с суперпарамагнетизмом кластеров ионов  $Sc^{2+}$  или атомов скандия, которые могут находиться как в узлах, так и в междоузлиях кристаллической решетки, характеризующихся широким распределением по величине магнитного момента, т.е. по размеру кластеров (от нескольких единиц до тысяч магнетонов Бора).

На первом этапе расчетов (при вычитании вклада магнитных кластеров, определенного при  $T = 70$  К, из исходной полевой зависимости намагниченности при  $T = 2$  К) нам, очевидно, не удалось полностью исключить вклад кластеров с низкими магнитными моментами, так как уже при  $T = 15$  К он в значительной мере линеаризуется в исследованном нами диапазоне магнитных полей (см. рис. 5). В результате этого оказалось, что при  $T = 70$  К нелинейная и быстро насыщающаяся с ростом магнитного поля часть намагниченности исследованных образцов содержит только вклад кластеров с большими магнитными моментами, а вклад кластеров с низкими магнитными моментами линеаризовался и остался неучтенным.

### 5. Осцилляции де Гааза–ван Альфена

Как уже отмечалось выше, в сильных магнитных полях ( $B > 2$  Тл) на полевых зависимостях намагничен-

ности нескольких образцов на фоне линейного по полю вклада в намагниченность при гелиевых температурах наблюдаются квантовые осцилляции магнитной восприимчивости (эффект де Гааза–ван Альфена) (см. рис. 2, а и 4). Для компенсации монотонного хода и выделения осцилляционного вклада в намагниченность проведено вычитание теоретических „ланжевенских“ полевых зависимостей  $M_{\text{Lng}}(B)$ , представленных сплошными линиями на рис. 4, b и 5, из экспериментальных зависимостей  $(M - M_c - M_0)(B)$ . Результаты этой процедуры, проведенной при температуре  $T = 2\text{ К}$  для ряда образцов, представлены на рис. 6 (осцилляционные кривые последовательно сдвинуты вверх относительно кривых для образца 4). Хорошо видно, что после вычитания „ланжевенского“ вклада кластеров на осцилляциях почти отсутствует монотонный ход, что говорит о хорошей точности проведенной нами процедуры последовательного выделения основных вкладов в намагниченность исследованных сплавов.

Осцилляции наблюдаются в широком диапазоне магнитных полей, а максимальная амплитуда осцилляций характерна для образцов 4, 10 и 20 с концентрациями электронов  $n \approx 1.3 \cdot 10^{17}$ ,  $4.3 \cdot 10^{19}$  и  $8.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно [10]. Как и в исследованных ранее сплавах  $\text{Pb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Te}$  [7], осцилляции не являются монохроматическими и содержат суперпозицию по крайней мере двух близких частот. Это связано со сложной многоэллипсоидной поверхностью Ферми в исследованных сплавах и неопределенностью в ориентации образцов относительно вектора магнитного поля при измерении полевых зависимостей намагниченности и существенно затрудняет определение концентраций носителей заряда по периоду осцилляций в обратном магнитном поле [7,15]. Тем не менее с учетом широкого диапазона вариации концентрации электронов в исследованных образцах при увеличении концентрации скандия, концентрации электронов, оцененные по периоду осцилляций де Гааза–ван Альфена, удовлетворительно (с точностью от 15 до 50%) согласуются с данными холловских измерений [10]. Это обстоятельство, а также высокие подвижности электронов в образцах ( $10^3 - 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при  $T = 4.2\text{ К}$  [10]) и само экспериментальное обнаружение квантовых осцилляций де Гааза–ван Альфена свидетельствуют о слабом влиянии кластеров скандия на однородность и высокое структурное совершенство образцов, а также на параметры зонной структуры в сильно легированных сплавах  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$ .

## 6. Заключение

Исследованы полевые зависимости намагниченности ( $B \leq 9\text{ Тл}$ ,  $T = 2.0 - 70\text{ К}$ ) монокристаллических сплавов  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$  при вариации концентрации примеси скандия вдоль слитка ( $y < 0.02$ ). Установлено, что намагниченность образцов  $M(B)$  содержит несколько основных вкладов: сумму линейных по полю и не

зависящих от температуры диамагнетизма кристаллической решетки и в целом парамагнитного вклада свободных электронов  $M_0(B)$ , осциллирующий вклад эффекта де Гааза–ван Альфена в квантовых магнитных полях, а также быстро насыщающийся с ростом поля ( $B < 1\text{ Тл}$ ) вклад. Последний из этих вкладов не может быть аппроксимирован модифицированной функцией Бриллюэна, характерной для парамагнитного вклада всех других ионов примесей  $3d$ -переходных металлов в сплавах на основе  $\text{PbTe}$ , и связан, очевидно, с суперпарамагнетизмом кластеров ионов или атомов скандия. Таким образом, показано, что в соответствии с общепринятой моделью перестройки электронной структуры сплавов на основе  $\text{PbTe}$  с примесями  $3d$ -переходных металлов при легировании, в исследованных образцах действительно отсутствует парамагнитный „бриллюэновский“ вклад одиночных ионов скандия, находящихся в узлах подрешетки металла.

Проведены выделение вклада кластеров скандия  $M_c(B)$  в намагниченность исследованных сплавов и его успешная аппроксимация с помощью классической функции Ланжевена  $M_{\text{Lng}}(B)$ . Определены средние значения концентрации кластеров  $N_c$ , магнитного момента кластеров  $m_c$  и суммарного магнитного момента кластеров в единице объема образца  $N_c m_c$ , а также получены их зависимости от концентрации примеси скандия. Показано, что магнитные моменты кластеров в образцах изменяются в широких пределах (от нескольких единиц до тысяч магнетонов Бора), концентрации кластеров достигают величины  $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а основной вклад в намагниченность образцов вносят кластеры небольших размеров.

Последовательное вычитание указанных выше основных вкладов из общей намагниченности образцов позволило выделить осциллирующий вклад эффекта де Гааза–ван Альфена  $(M - M_c - M_0 - M_{\text{Lng}})(B)$ . По периоду осцилляций этого вклада в обратном магнитном поле проведены оценки концентраций свободных электронов в образцах, удовлетворительно согласующиеся с данными холловских измерений. Это обстоятельство, а также сам факт экспериментального наблюдения квантовых осцилляций намагниченности указывают на слабое влияние магнитных кластеров на однородность, физические свойства и электронную структуру сильно легированных сплавов  $\text{Pb}_{1-y}\text{Sc}_y\text{Te}$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00774).

## Благодарности

Авторы благодарны М.М. Маркиной и К.В. Захарову (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении измерений.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Список литературы**

- [1] T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, W. Dobrowolski. *Acta Phys. Pol. A*, **82**, 879 (1992).
- [2] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, B. Witkowska. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, S651 (1996).
- [3] T. Story. In: *Lead Chalcogenides: Physics and Applications, Ser. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, ed. by D. Khokhlov (N.Y.–London, Taylor and Francis, 2003) v. 18, p. 385.
- [4] W. Mac, T. Story, A. Twardowski. *Acta Phys. Pol. A*, **87**, 492 (1995).
- [5] M.D. Nielsen, E.M. Levin, C.M. Jaworski, K. Schmidt-Rohr, J.P. Heremans. *Phys. Rev. B*, **85**, 045210 (2012).
- [6] D.T. Morelli, J.P. Heremans, C.M. Thrush. *Phys. Rev. B*, **67**, 035206 (2003).
- [7] E.P. Skipetrov, A.A. Solovev, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Low Temp. Phys.*, **43**, 466 (2017).
- [8] E.P. Skipetrov, A.A. Solovev, V.E. Slynko. *Semiconductors*, **52**, 686 (2018).
- [9] E.P. Skipetrov, N.S. Konstantinov, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Semiconductors*, **52**, 828 (2018).
- [10] E.P. Skipetrov, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *J. Appl. Phys.*, **115**, 133702 (2014).
- [11] E.P. Skipetrov, A.V. Khvorostin, A.V. Knotko, V.E. Slynko. *Mater. Res. Bull.*, **132**, 111002 (2020).
- [12] E.P. Skipetrov, M.M. Markina, K.V. Zakharov, L.A. Skipetrova, A.A. Solovev, A.V. Knotko, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *Solid State Phenomena*, **233–234**, 97 (2015).
- [13] E.P. Skipetrov, E.V. Bogdanov, B.B. Kovalev, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, A.V. Emelyanov, A.N. Taldenkov, V.E. Slynko. *J. Alloys Compd.*, **893**, 162330 (2022).
- [14] E.P. Skipetrov, O.V. Kruleveckaya, L.A. Skipetrova, A.V. Knotko, E.I. Slynko, V.E. Slynko. *J. Appl. Phys.*, **118**, 195701 (2015).
- [15] E.P. Skipetrov, N.A. Pichugin, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Low Temp. Phys.*, **37**, 210 (2011).
- [16] E.P. Skipetrov, A.N. Golovanov, E.I. Slyn'ko, V.E. Slyn'ko. *Low Temp. Phys.*, **39**, 76 (2013).
- [17] V.E. Slynko, W. Dobrowolski. *Visn. Lviv Polytec. Natl. Univ., Electron.*, No. 681, 144 (2010).
- [18] E.I. Slynko, V.M. Vodopyanov, A.P. Bakhtinov, V.I. Ivanov, V.E. Slynko, W. Dobrowolski, V. Domukhowski. *Visn. Lviv Polytec. Natl. Univ., Electron.*, No. 734, 67 (2012).
- [19] G.A. Bain, J.F. Berry. *J. Chem. Educ.*, **85**, 532 (2008).
- [20] M. Gorska, J.R. Anderson. *Phys. Rev. B*, **38**, 9120 (1988).
- [21] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slyn'ko. *Phys. Rev. B*, **66**, 085204 (2002).
- [22] G. Nimtz, B. Schlicht. In: *Narrow-Gap Semiconductors, Vol. 98 of Springer Tracts in Modern Physics* (Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo, Springer, 1983) p. 14.
- [23] D.G. Andrianov, S.A. Belokon, V.M. Lakeenkov, O.V. Pelevin, A.S. Savelev, V.I. Fistul, G.P. Tsiskarishvili. *Sov. Phys. Semicond.*, **14**, 102 (1980).
- [24] S.V. Vonsovskii, *Magnetism* (Moscow, Nauka, 1971; N.Y., Wiley, 1971).
- [25] *Diluted Magnetic Semiconductors*, ed. by M. Jain (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong, World Scientific, 1991).
- [26] M. Gorska, J.R. Anderson, G. Kido, S.M. Green, Z. Golacki. *Phys. Rev. B*, **45**, 11702 (1992).

Редактор А.Н. Смирнов

**Magnetic properties of  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  alloys**

E.P. Skipetrov<sup>1</sup>, E.V. Bogdanov<sup>1</sup>, L.A. Skipetrova<sup>1</sup>, A.A. Solovev<sup>1</sup>, A.V. Knotko<sup>2,3</sup>, V.E. Slynko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University (Faculty of Physics), 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University (Faculty of Materials Science), 119991 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University (Faculty of Chemistry), 119991 Moscow, Russia

<sup>4</sup> Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, 58001 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** The magnetic field dependences of the magnetization ( $B \leq 9$  T,  $T = 2.0–70$  K) of the samples from a single crystal  $Pb_{1-y}Sc_yTe$  ( $y = 0.01$ ) ingot, synthesized by the Bridgman method, are studied. It is established that, in accordance with the generally accepted model of the rearrangement of the electronic structure of alloys during doping, there is no paramagnetic contribution of single scandium ions located in the nodes of the metal sublattice in the studied samples. The magnetization of the samples contains several contributions: superparamagnetism of scandium clusters, linear in field diamagnetism of the crystal lattice and the paramagnetism of free electrons, as well as the oscillating contribution of the de Haas–van Alphen effect. The field dependences of the main contribution of scandium clusters are successfully approximated using the Langevin function. The average concentration, magnetic moment and the total magnetic moment of the clusters per unit volume of the sample were determined with an increase in the impurity concentration along the ingot.