

03,05

## Спонтанный спиновый магнетизм донорных электронов проводимости гибридизированных состояний кристалла, образованных системой примесных атомов $3d$ -элементов низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ )

© Т.Е. Говоркова, В.И. Окулов

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

E-mail: govorkova@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 2 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 2 сентября 2021 г.

Принята к публикации 4 сентября 2021 г.

Работа посвящена экспериментальному доказательству существования спонтанной спиновой поляризации донорной электронной системы примесных атомов  $3d$ -переходных элементов низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) в кристалле селенида ртути. Для изучения наблюдаемого в экспериментах низкотемпературного магнетизма низкоконцентрированных систем проведено исследование зависимостей намагниченности от напряженности магнитного поля. В итоге анализа полученных зависимостей выделены примесные вклады, которые описываются кривыми намагничивания, типичными для ферромагнетиков, и магнитными параметрами, отвечающими спонтанному магнетизму исследуемых систем, однозначно относящимся к донорным электронам проводимости внешних  $d$ -оболочек примесных атомов. Природа спонтанной спиновой поляризации таких электронов состоит, согласно разработанным теоретическим представлениям, в проявлении обменного взаимодействия при гибридации электронных состояний примесного атома и полосы проводимости кристалла.

**Ключевые слова:**  $3d$ -примеси низкой концентрации, бесщелевые полупроводники, гибридизированные электронные состояния, спонтанная спиновая поляризация, низкотемпературный ферромагнетизм.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51831.198

### 1. Введение

В настоящей статье изложены результаты экспериментальных исследований низкотемпературной намагниченности системы донорных электронов примесных атомов железа и кобальта низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) в кристалле бесщелевого полупроводника — селенида ртути. Цель выполненных работ состояла в достижении экспериментального доказательства существования спонтанного спинового магнитного упорядочения низкоконцентрированных электронных систем  $3d$ -примесных атомов в полупроводниковом кристалле.

Итоговый, впервые в полном объеме представленный результат относится к области физики спонтанного примесного магнетизма полупроводниковых кристаллов. Известные исследования в этой области сосредоточены на реализации магнитного упорядочения при достаточно высокой концентрации  $3d$ -примесей  $\sim (3-9) \text{ at.}\%$  и основаны на представлении о том, что спонтанная спиновая поляризация примесной электронной системы возникает благодаря межпримесному взаимодействию, которое обеспечивает взаимную спонтанную поляризацию ионных остовов примесных атомов [1–3].

В другом пределе низкой концентрации  $3d$ -примесей ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) ионные остовы примесных атомов сильно разрежены в своем расположении, что затрудняет меж-

примесное взаимодействие. Поэтому для достижения магнитного упорядочения следует обратить внимание на проявление электронов проводимости, которое создает в кристалле-матрице внешними электронными оболочками примесных атомов донорную компоненту электронов с поляризованными спинами в полосе проводимости кристалла. Электронные состояния в примесном атоме и в полосе проводимости образуют единые гибридизированные донорные состояния, которые одновременно обладают свойствами свободного движения, локализации и спиновой поляризацией. Обменное взаимодействие между электронами, которые заполняют такие гибридизированные состояния, зависит от спинов и приводит к спиновой поляризации их системы. Таким образом, система в целом представляет собой полупроводниковый кристалл с донорной компонентой, обладающей низкоконцентрированной спонтанной спиновой поляризацией.

Начало обоснования эффекта спонтанной спиновой поляризации в низкоконцентрированной системе было положено в ходе разработки представлений о существовании явления гибридации состояний донорных  $3d$ -электронов примесных атомов с состояниями полосы проводимости кристалла и образовании при этом поляризованной по спину системы электронов проводимости. На основе разработанного ранее теоретического описания и проведенных экспериментов был детально

исследован аномальный вклад в холловское сопротивление кристалла селенида ртути с примесями железа низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ). Показано, что зависимость аномальной части холловского сопротивления от напряженности магнитного поля имеет вид кривой с насыщением, которая характерна для магнитоупорядоченных структур. Этот результат представил первое свидетельство существования спонтанной намагниченности низкоконцентрированных примесных систем [4]. В дальнейших исследованиях при изучении примесных вкладов в модули упругости и теплоемкость кристалла селенида ртути с  $3d$ -примесями низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) обнаружены закономерности, в которых проявляется обменное межэлектронное взаимодействие. Показано, что в температурной зависимости примесного вклада в теплоемкость наблюдается максимум, форма которого зависит от интенсивности обменного взаимодействия. Наблюдаемая в экспериментах зависимость отвечает наличию спонтанной спиновой поляризации исследуемой электронной системы [5]. При исследовании температурных зависимостей магнитной восприимчивости электронных систем  $3d$ -примесей низкой концентрации в селениде ртути установлено, что в парамагнитной восприимчивости содержится не зависящий от температуры вклад, который связан с наличием спонтанной поляризации, и определена степень поляризации электронной плотности в локализованной компоненте гибридных состояний для каждой  $3d$ -примеси (железо, кобальт, никель) [6].

Таким образом, существуют экспериментальные данные об электронных системах  $3d$ -примесей низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ), которые обладают спонтанной спиновой поляризацией, не связанной с межпримесным взаимодействием. При этом появился особый класс полупроводниковых объектов, который представляет интерес как для дальнейших фундаментальных исследований, так и для возможных практических приложений. Поэтому, среди примесных магнитоупорядоченных полупроводниковых кристаллов, обладающих низкой концентрацией примесных атомов ( $< 10 \text{ at.}\%$ ), существует теперь два класса:

1) кристаллы с разреженной (разбавленной) магнитоупорядоченной ионной и электронной системами (концентрация  $d$ -примесей  $1 - 10 \text{ at.}\%$ );

2) кристаллы с неупорядоченной низкоконцентрированной ионной системой (концентрация  $d$ -примесей менее  $1 \text{ at.}\%$ , на порядок ниже класса 1) и магнитоупорядоченной низкоконцентрированной системой электронов в гибридных состояниях полосы проводимости.

Далее изложено описание настоящей работы, в которой изучаются только объекты определенного низкоконцентрационного класса 2 с электронами в гибридных состояниях.

Представлено полученное экспериментальное описание исследуемых систем как объектов, обладающих всеми характерными признаками магнитного упорядочения. Поскольку в области физики спонтанного магнетизма

установлены определенные представления о магнитолевых зависимостях намагниченности, в соответствии с этим было выполнено детальное исследование магнитолевых зависимостей намагниченности, которые содержат необходимые признаки спинового упорядочения. Была выделена группа систем с такими концентрациями  $3d$ -примесей, для которых изучаемые эффекты спиновой поляризации проявляются наиболее значительно. Затем для выполнения экспериментов были выбраны электронные системы примесей железа и кобальта предельно низкой концентрации ( $< 1 \text{ at.}\%$ ) в кристаллах селенида ртути, термодинамические и кинетические свойства которых подробно исследованы ранее в работах [4–6].

## 2. Объекты и методы исследования

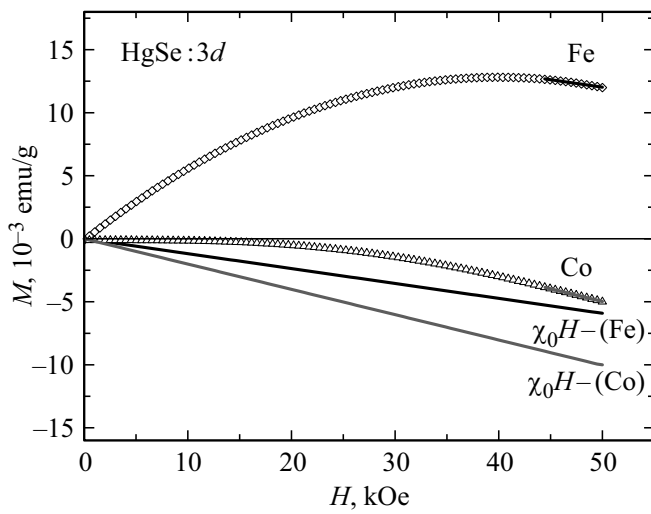
Эксперименты проведены на двух образцах с низкой концентрацией примесей железа и кобальта ( $< 1 \text{ at.}\%$ ):  $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $N_{\text{Co}} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Монокристаллы  $\text{HgSe}:3d$  были выращены методом Бриджмена в Черновицком национальном университете (группа Л.Д. Паранчич). Концентрация и распределение  $d$ -примесей по объему слитков контролировались с использованием рентгеновского микроанализатора. Форма образцов — прямоугольный параллелепипед с размерами  $(1 \times 2 \times 8) \text{ mm}$ . Измерения статического магнитного момента проведены А.Ф. Губкиным на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL (Quantum Design Co.) при низких температурах  $T = 5 \text{ K}$  в магнитных полях до  $50 \text{ kOe}$  (в режиме FC) в ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

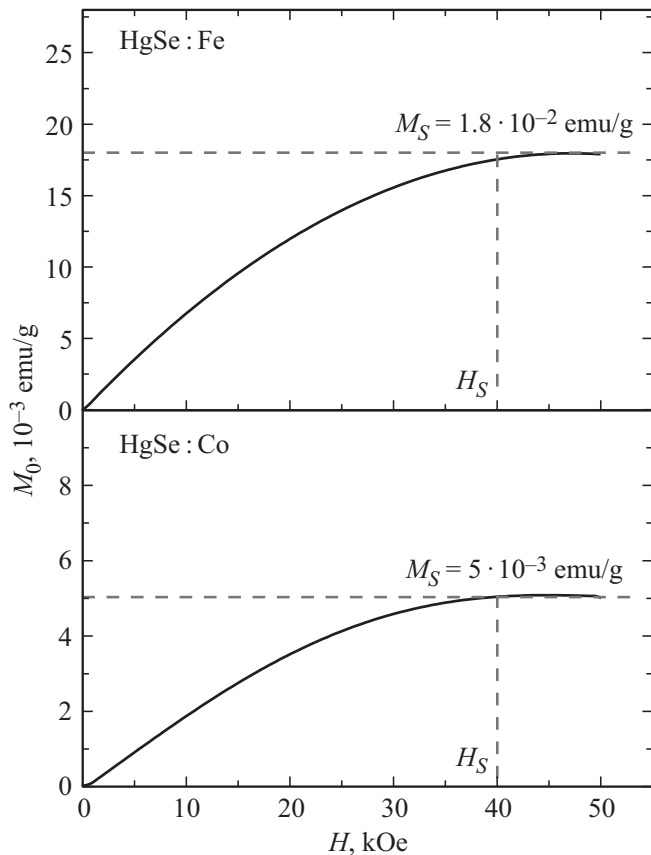
В магнитолевых зависимостях намагниченности  $M_{\text{exp}}(H)$  кристалла селенида ртути с низкой концентрацией примесей железа и кобальта содержатся линейные вклады  $\chi_d H$  диамагнетизма кристаллической матрицы (рис. 1) и примесные вклады  $M_0(H)$ , выходящие на насыщение с ростом напряженности магнитного поля (рис. 2).

Диамагнитный вклад определялся по асимптотике зависимости  $M_{\text{exp}}(H)$  в области высоких магнитных полей  $\sim (40 - 50) \text{ kOe}$ . Полученные величины диамагнитной восприимчивости для обеих систем (Fe, Co) близки к известному значению для нелегированного кристалла  $\text{HgSe}$  [7,8]. Намагниченность примесной электронной системы  $M_0(H)$  определяется разностью  $M_{\text{exp}}(H) - \chi_d H$ .

Анализ полученных экспериментальных зависимостей намагниченности  $M_0(H)$  (рис. 2) определяет значения основных магнитных параметров и сравнение их с характеристиками, относящимися к системе невзаимодействующих спинов. К основным параметрам относится намагниченность насыщения  $M_S$  и магнитный момент насыщения  $\mu_s$ , приходящийся на один электрон. Полученные ве-



**Рис. 1.** Магнитолевые зависимости удельной намагниченности  $M(H)$  монокристалла HgSe с  $3d$ -примесями низкой концентрации ( $< 1$  at.%) при  $T = 5$  K:  $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{\text{Co}} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (символы — эксперимент, линейные зависимости — диамагнитные вклады от кристаллической матрицы HgSe в полную намагниченность).

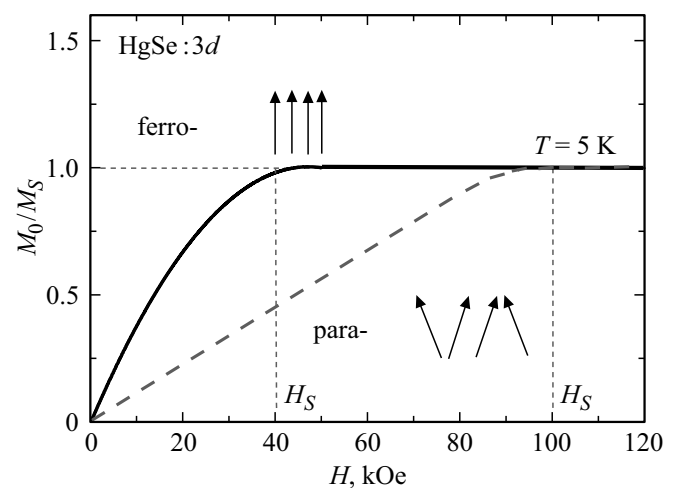


**Рис. 2.** Кривые спонтанного намагничивания  $M_0(H)$  монокристалла HgSe с  $3d$ -примесями низкой концентрации ( $< 1$  at.%) при  $T = 5$  K:  $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{\text{Co}} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (ферромагнитный вклад).

личины  $\mu_s = 2.1 \mu_B$  и  $M_S = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ emu/g}$  для системы с примесями железа ( $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) соответствуют значениям, значительно превышающим магнетон Бора, отвечающему насыщению системы свободных электронов. Магнитные параметры для системы с примесями кобальта с концентрацией  $N_{\text{Co}} = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ : магнитный момент насыщения на один электрон  $\mu_s = 1.5 \mu_B$ , соответствующий значению  $M_S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ . Другим важным параметром исследуемой кривой намагничивания  $M_0(H)$  является поле насыщения  $H_S$ . Эта экспериментальная величина оказалась близкой к 40 kOe для обеих примесных систем (Fe, Co), тогда как для системы свободных электронов величина  $H_S$  при таких низких температурах ( $T = 5$  K) имеет порядок величины  $\sim 100$  kOe (рис. 3).

Для наглядности на рис. 3 представлена приведенная намагниченность  $M_0/M_S$  при низких температурах ( $T = 5$  K): экспериментальные значения спонтанной намагниченности  $M_0$  для двух примесных систем (Fe, Co) в монокристалле HgSe были поделены на намагниченность насыщения  $M_S$  для железа и кобальта, соответственно. Полученные экспериментальные зависимости совпали и слились в одну кривую намагничивания, характерную для низкоконцентрированных примесных магнитоупорядоченных систем. Этот факт подтверждает подобную природу спонтанного магнетизма, связанного с проявлением донорных примесей железа и кобальта низкой концентрации в кристалле бесщелевого полупроводника, так что заполнение электронами полосы проводимости данного кристалла не зависит от вида донорной примеси.

Таким образом, обе кривые намагничивания исследованных примесных систем отражают ферромагнитное



**Рис. 3.** Отношение спонтанной намагниченности  $M_0$  к намагниченности насыщения  $M_S$  электронной системы  $3d$ -примесей (Fe, Co) низкой концентрации ( $< 1$  at.%) в монокристалле HgSe (сплошная линия — эксперимент, штриховая — схематическая зависимость для случая невзаимодействующих спиновых моментов).

упорядочение, поскольку имеют параметры, отвечающие сильному влиянию обменного межэлектронного взаимодействия, зависящего от спина.

Полученные результаты отвечают прямому экспериментальному подтверждению особой разновидности спонтанной спиновой поляризации и магнитного упорядочения, возникающего в электронной системе  $3d$ -примесей в пределе низкой концентрации ( $< 1$  at.%). Этот факт не связан с межпримесным влиянием, а возникает благодаря эффекту гибридизации примесных электронных состояний в полосе проводимости кристалла. Представляемый альтернативный механизм магнитного упорядочения может действовать в значительном круге полупроводниковых объектов, включая низкоразмерные структуры.

#### 4. Заключение

Результаты выполненной работы применительно к поставленной задаче могут быть сформулированы кратко и просто. В работе получено убедительное доказательство спонтанного спинового магнитного упорядочения низкоконцентрированных электронных систем. Однако столь же ясна необходимость дальнейшего развития действий в области создания новых объектов и разработки физических основ функционирования таких систем. В этом состоит перспективность результатов настоящей работы.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Электрон“ № АААА-А18-118020190098-5.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] T. Dietl, H. Ohno. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 1–3, 187 (2014).
- [2] Jian Xue, Huiying Yan, Wenbin Liu, Tingdong Zhou, Xinwei Zhao. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 7 (2021).
- [3] Huanming Wang, Sen Sun, Jiating Lu, Jiayin Xu, Xiaowei Lv, Yong Peng, Xi Zhang, Yuan Wang, Gang Xiang. *Adv. Func. Mater.* **30**, 2002513 (2020).
- [4] А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 6, 444 (2012).
- [5] В.И. Окулов, Т.Е. Говоркова, И.В. Жевстовских, А.Т. Лончаков, К.А. Окулова, Е.А. Памятных, С.М. Подгорных, М.Д. Андрийчук, Л.Д. Паранчич. *Физика низких температур* **39**, 4, 493 (2013).
- [6] Т.Е. Говоркова, А.Т. Лончаков, В.И. Окулов, М.Д. Андрийчук, А.Ф. Губкин, Л.Д. Паранчич. *Физика низких температур* **41**, 2, 202 (2015).
- [7] J.K. Furdyna, J. Kossut. *Diluted Magnetic Semiconductors*. Academic Press, N. Y. (1988). 183 p.
- [8] S. Singh, P. Singh. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 135 (1980).

Редактор Т.Н. Василевская