

УДК 538.9

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СПОНТАННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ ПРИМЕСЕЙ 3D-ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ КРИСТАЛЛЕ

Окулов В.И., Говоркова Т.Е.

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: okulov@imp.uran.ru*

Работа посвящена прямому экспериментальному доказательству существования спонтанной спиновой поляризации и спонтанной намагниченности электронной системы, создаваемой в кристалле полупроводника донорными примесными атомами переходных 3d-элементов предельно малой концентрации, исключая влияние межпримесного взаимодействия, которое обычно считается необходимым для обеспечения спонтанной поляризации электронных примесных спинов. Наблюдение такого рода явления было осуществлено ранее лишь косвенным образом с помощью определенной интерпретации результатов измерений аномалий холловского сопротивления. Для изучения фундаментальных закономерностей спонтанного магнетизма требуются прямые магнитные измерения процесса роста намагниченности с напряженностью магнитного поля. Связанные с этим задачи и стали целью настоящей работы. Продолжая и развивая первый полученный результат на системе с примесями кобальта, опубликованный ранее в кратком сообщении, проведены низкотемпературные исследования магнитопольевых зависимостей намагниченности монокристалла селенида ртути с низкой концентрацией ( $< 0,1$  at. %) 3d-примесей железа. С помощью детального анализа полученных экспериментальных данных выделен вклад спонтанного магнетизма электронной системы гибридных состояний донорных примесных атомов, который имеет вид кривых намагничивания с насыщением, характерный для магнитоупорядоченных систем. Найдены значения магнитных параметров, подтверждающие спонтанный спиновый магнетизм изучаемой примесной системы и согласующиеся с результатами, полученными ранее при наблюдении аномалий эффекта Холла и температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Полученные результаты служат значительным вкладом в решение проблемы обоснования и описания спонтанной спиновой поляризации электронных систем примесей переходных элементов в пределе малой их концентрации в кристалле полупроводника.

**Ключевые слова:** примеси переходных элементов в полупроводниках, гибридные электронные состояния, низкотемпературный магнетизм, спонтанная намагниченность электронов

## FUNDAMENTAL MANIFESTATIONS OF SPONTANEOUS MAGNETIZATION OF LOWLY-CONCENTRATED 3D-ELEMENT IMPURITY ELECTRON SYSTEMS IN SEMICONDUCTING CRYSTAL

Okulov V.I., Govorkova T.E.

*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of UB RAS, Ekaterinburg, e-mail: okulov@imp.uran.ru*

The present work deals with direct experimental demonstration of existing the spontaneous spin polarization and spontaneous magnetization of electron system originating in 3d-transition element donor impurity atoms of the very low concentration, eliminating the influence of interaction between the impurities, which up to now was considered as necessary to ensure the spontaneous spin polarization of electron impurity spins. The like observation was previously realized in indirect way only, using specific interpretation of the Hall resistance anomaly measurements. However, for studying fundamental specific behaviors of spontaneous magnetism the process of magnetization growth with increasing the magnetic field strength should be observed by direct magnetic measurements. Their related problems have been the aim of the present work. With the view of development of the first obtained result on systems with cobalt impurities there were carried out the low-temperature studies of magnetic field dependences of the magnetization of mercury selenide single crystal with low ( $< 0.1$  at. %) concentration of 3d-iron impurities. Analyzing in detail the experimental data obtained, there have been derived the contributions of spontaneous magnetism of electron system of donor impurity atom hybridized states, which have the shape of magnetization curve with saturation characteristic of ferromagnetic systems. There have been found the values of magnetic parameters, confirming spontaneous spin magnetism of impurity system and showing an agreement with the results, obtained before when studying the Hall effect anomalies and temperature dependences of magnetic susceptibility. The results obtained are considered by us as serious contribution to solving the problem of justifying and describing the spontaneous spin polarization of electron systems of transition element impurities in the limit of their low concentration in semiconducting crystal.

**Keywords:** impurities of transition elements in semiconductors, hybridized electronic state, low-temperature magnetism, spontaneous magnetization of electrons

Цель настоящей работы состояла в проведении экспериментальных исследований намагниченности электронной системы примесных атомов 3d-элемента (железа) низкой концентрации ( $< 0,1$  at. %) в полупроводниковом кристалле с целью прямого экспериментального подтверждения существования спонтанного магнитного упоря-

дочения. Актуальность такой цели связана с обоснованием достижения в полупроводниковых объектах сочетания высокой проводимости и спонтанного магнетизма.

Многочисленные исследования в этом направлении, результаты которых изложены в публикациях [1–3], сосредоточены в основном на возможности реализации магни-

тоупорядоченного состояния лишь при достаточно высокой концентрации примесей переходных элементов (5–10 at.%) и основаны на том, что спонтанная спиновая поляризация примесной электронной системы возникает благодаря межпримесному взаимодействию. Но при этом в работах [4–5], посвященных комплексному исследованию физических свойств электронной системы, образованной донорными примесными атомами переходных элементов низкой концентрации, было обосновано существование такого механизма спонтанной спиновой поляризации, который не связан с межпримесным взаимодействием и обусловлен коллективизацией однопримесных состояний. Нами было показано, что при гибридизации электронных состояний оболочки примесного атома переходного элемента с состояниями полосы проводимости становятся возможным формирование единой системы электронов донорных состояний, которая под действием сильного межэлектронного взаимодействия, зависящего от спина, обладает спонтанной спиновой поляризацией. Подробное изучение свойств такой электронной системы на основе разработанного теоретического описания и экспериментального исследования гальваномагнитных явлений привело к обнаружению аномального вклада в эффект Холла в монокристалле селенида ртути с низкой концентрацией примесей железа ( $< 0,2$  at.%). Было установлено также, что зависимость аномальной части холловского сопротивления от напряженности магнитного поля имеет вид кривых с насыщением. Эти эксперименты представили первые свидетельства существования спонтанной намагниченности низкоконцентрированных примесных систем. В последующих экспериментах изучение температурных зависимостей магнитной восприимчивости электронных систем гибридизованных состояний 3d-примесей (Fe, Co, Ni) в кристалле HgSe показало, что в парамагнитной восприимчивости содержится вклад, независимый от температуры, который связан с наличием спонтанной поляризации. При этом в намагниченности исследуемых примесных систем была определена степень поляризации электронной плотности в локализованной компоненте гибридизованных состояний для каждой примеси. При исследовании температурных зависимостей примесных вкладов в модули упругости и теплоемкость монокристалла селенида ртути с низкой концентрацией примесей Fe и Co были выявлены закономерности, в которых проявляется обменное межэлектронное взаимодействие. Показано, что в температурной зависимости примесного вклада в теплоемкость наблюда-

ется максимум, форма которого зависит от интенсивности обменного взаимодействия. Наблюдаемая в эксперименте зависимость отвечает такому значению константы взаимодействия, которое свидетельствует о наличии спонтанной спиновой поляризации исследуемой электронной системы. В температурных зависимостях упругих модулей также наблюдались аномалии, связанные с эффектами гибридизации, а полученные значения параметров межэлектронного взаимодействия отвечали существованию спонтанной спиновой поляризации электронов. Таким образом, появился внушительный объем экспериментальных данных по физическим свойствам электронных систем донорных примесей переходных элементов низкой концентрации, свидетельствующих о проявлениях спонтанной спиновой поляризации и спонтанной намагниченности.

Однако в области физики спонтанного магнетизма существуют основные фундаментальные представления о характере рассматриваемых объектов, к которым прежде всего принадлежат магнитополевые зависимости намагниченности, имеющие вполне определенные атрибуты. Поэтому, для того чтобы в полной мере отнести изучаемые электронные системы к магнитоупорядоченным в соответствии с принятыми фундаментальными представлениями, необходимо исследовать упомянутые магнитополевые зависимости их намагниченности. Первым шагом в этом направлении можно считать опубликованные в кратком сообщении [6] результаты наблюдения и анализа магнитополевых зависимостей намагниченности кристалла селенида ртути с примесями кобальта. В этих данных содержатся обнаруженные отдельные свидетельства кривой намагничивания, характерные для спонтанного намагничения, однако достаточно полной картины спонтанно поляризованной системы, включающей учет проявлений гибридизации электронных состояний, выявлено не было. В связи с этим нужно отметить, что электронные системы в совокупности рассматриваемого типа имеют различающиеся в разных отношениях параметры в зависимости от рода примесей, их концентрации (значения энергии Ферми) и других обстоятельств. При этом имеется группа систем, являющихся наиболее яркими представителями с точки зрения эффектов гибридизации электронных состояний и спиновой поляризации, то есть сравнительно сильно проявляющие эти эффекты. Естественно, что прежде всего именно для такой выделенной системы следует поставить задачу о наблюдении в ней фундаментальных параметров спонтанной намагниченности. Именно на таком

подходе и основана цель настоящей работы. В качестве выделенной выбрана электронная система донорных электронов с концентрацией  $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , образованная примесными атомами железа в полосе проводимости кристалла селенида ртути, термодинамические и кинетические свойства которой, включая проявления спонтанной намагниченности, достаточно подробно исследовались.

### Материалы и методы исследования

Эксперименты проведены на образце селенида ртути с концентрацией примесей железа  $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Монокристаллы селенида ртути были выращены вертикальным методом Бриджмена группой технологов под руководством Л.Д. Паранчич в Черновицком национальном университете (г. Черновцы, Украина). Концентрация и распределение примесей по объему слитков контролировались с помощью рентгеновского микроанализа. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с геометрическими размерами  $1 \times 2 \times 8 \text{ мм}^3$ .

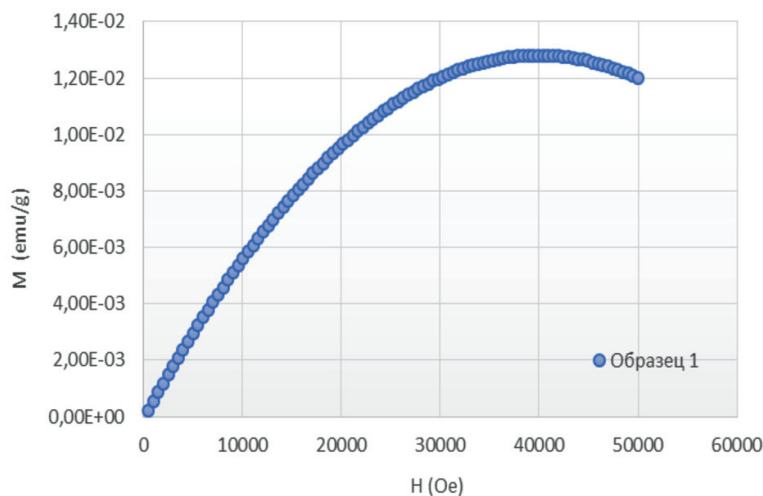
Исследования статического магнитного момента проведены на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL (Quantum Design Co.) при  $T = 5 \text{ К}$  в магнитном поле напряженностью до 50 кОе. Измерения выполнены А.Ф. Губкиным в Центре коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» (ЦКП «ИЦ НПМ») Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

### Результаты исследования и их обсуждение

В полученной зависимости намагниченности  $M_{\text{exp}}(H)$  от напряженности магнитного поля  $H$ , представленной на рисунке, содержатся линейный диамагнитный вклад кристалла-матрицы  $\chi_d H$  и исследуемый примесный вклад  $M(H)$ , выходящий на насыщение с ростом напряженности поля. Диамагнитный вклад определяется по асимптотике зависи-

мости  $M_{\text{exp}}(H)$  в сильном магнитном поле, так что намагниченность примесной электронной системы  $M(H)$  оказывается равной разности  $(M_{\text{exp}}(H) - \chi_d H)$ . Найденное значение  $\chi_d = -1,2 \text{ emu/g} \cdot \text{Oe}$  близко к известной величине диамагнитной восприимчивости нелегированного кристалла селенида ртути [7].

Анализ полученной экспериментальной зависимости намагниченности  $M(H)$  сводится к обсуждению значений ее основных параметров, сопоставлению их с характеристиками, относящимися к системе невзаимодействующих электронов. Прежде всего это намагниченность насыщения  $M_s$  и соответствующий магнитный момент насыщения  $\mu_s$ , приходящийся на один электрон. Полученная величина  $\mu_s = 2,1 \mu_B$ , соответствующая значению  $M_s = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ emu/g}$ , значительно превышает магнетон Бора  $\mu_B$ , характеризующий насыщение системы свободных электронов. Другим параметром магнитопольевой зависимости  $M(H)$  является поле насыщения, то есть напряженность поля  $H_s$ , при которой намагниченность достигает значений, близких к насыщению. Эта величина оказалась близкой к 40 кОе, тогда как для системы свободных электронов она имеет порядок сотен килоэрстед. Таким образом, кривая намагничивания системы донорных электронов гибридных состояний имеет параметры, отвечающие сильному влиянию межэлектронного взаимодействия, зависящего от спина, и характерные для магнитоупорядоченной ферромагнитной системы. Тем самым можно считать, что задача принадлежности основной фундаментальной закономерности спонтанно-поляризованных объектов исследуемым электронным системам решена в полной мере.



Зависимость удельной намагниченности  $M$  от магнитного поля полупроводника  $\text{HgSe}$  с низкой концентрацией  $d$ -примесей ( $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 5 \text{ К}$

Полученный в настоящей работе результат, вместе с результатом работы [6], состоит в подтверждении новыми экспериментами особой разновидности спонтанной спиновой поляризации и магнитного упорядочения, которая возникает в электронной системе примесей в пределе низкой их концентрации ( $< 0,1$  ат. %). Это явление имеет принципиальное значение, поскольку возникающее спонтанное упорядочение никак не связано с каким-либо межпримесным влиянием, а создается благодаря эффекту гибридизации примесных электронных состояний в полосе проводимости кристалла.

Другие широко развитые представления в области физики разбавленных магнитных полупроводников изложены в известных публикациях во многих обзорных и оригинальных статьях и книгах, вышедших за два-три десятилетия развития этой области [8–10]. Согласно этим представлениям локализованные спины примесей образованы электронами  $d$ -оболочки, энергии которых расположены в запрещенной или валентной полосе, а взаимодействие спинов осуществляется косвенным образом (механизм Рудермана – Киттеля) через взаимодействие с носителями тока. В таких системах, как и в других, которые изучались до сих пор, локализованные электронные состояния и состояния электронов проводимости принадлежат к разным энергиям, что накладывает серьезные ограничения на осуществление спинового упорядочения. Спонтанный примесный магнетизм при этом обусловлен косвенным или прямым взаимодействием спиновых моментов примесных атомов, то есть требует для своего появления значительной их концентрации и в связи с этим трудно совместим с совершенством атомной и электронной структуры кристаллов-матриц, желательным для научных и технических их применений. Представимый в настоящей работе альтернативный механизм спонтанной спиновой поляризации примесных электронных систем лишен указанного недостатка. По своей сути он относится к системам с совершенной структурой, хотя и естественно обладающим сравнительно малыми значениями намагниченности, но принадлежащим при этом к широкому кругу объектов, включая низкоразмерные.

### Заключение

Проведенным экспериментальным исследованием установлено, что в кристалле полупроводника с концентрацией примесей переходного элемента менее 0,1 ат. % при низких температурах наблюдаются кривые намагничивания, характерные для

магнитоупорядоченных кристаллов. Полученные значения магнитных параметров исследуемой примесной системы свидетельствуют о наличии ферромагнетизма, природа которого связана с прямым обменным взаимодействием электронов в гибридных состояниях. Обнаруженный спонтанный магнетизм низкоконцентрированной электронной системы донорных примесей 3d-элементов в полупроводниковом кристалле является прямым экспериментальным подтверждением выявленных ранее закономерностей, связанных с наличием спонтанной спиновой поляризации гибридных состояний (аномальный эффект Холла, вклад спинового упорядочения электронных состояний примесей в магнитную восприимчивость, аномальные температурные зависимости примесных вкладов в теплоемкость и модули упругости).

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Электрон» № АААА-А18-118020190098-5 и проекту № 18-10-2-6 Программы УрО РАН.*

### Список литературы

1. Dietl T., Ohno H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Reviews of Modern Physics*. 2014. Vol. 86. No. 1–3. P. 187–251. DOI: 10.1103/RevModPhys.86.187.
2. Dietl Tomasz. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Materials*. 2010. vol. 9. No. 12. P. 965–974. DOI: 10.1038/nmat2898.
3. Ohno Hideo. A window on the future of spintronics. *Nature Materials*. 2010. Vol. 9. P. 952–954 [Electronic resource]. URL: [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials) (date of the application: 17.11.2018).
4. Лончаков А.Т., Окулов В.И., Говоркова Т.Е., Андрийчук М.Д., Паранчич Л.Д. Экспериментальное обнаружение и теоретическое описание аномального эффекта Холла в спонтанно-поляризованной системе электронов гибридных примесных состояний // *Письма в ЖЭТФ*. 2012. Т. 96. № 6. С. 444–448.
5. Говоркова Т.Е., Лончаков А.Т., Окулов В.И., Андрийчук М.Д., Губкин А.Ф., Паранчич Л.Д. Вклад спинового упорядочения электронных состояний примесей железа, кобальта и никеля в низкотемпературную магнитную восприимчивость кристаллов селенида ртути // *Физика низких температур*. 2015. Т. 41. № 2. С. 202–206.
6. Говоркова Т.Е., Окулов В.И. Экспериментальное определение магнитопольевой зависимости низкотемпературного спонтанного намагничивания электронной системы гибридных состояний примесей кобальта низкой концентрации ( $\leq 0,035$  ат. %) в кристалле селенида ртути // *Физика низких температур*. 2018. Т. 44. № 11. С. 1562–1564.
7. Furdyna J.K., Kossut J. *Diluted Magnetic Semiconductors*. New York: Academic Press, 1988. P. 183.
8. Xiao-Lin Wang, Sci Xue Dou, Chao Zhang. Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. *NPG Asia Materials*. 2010. Vol. 2. No. 1. P. 31–38. DOI: 10.1038/asiamat.2010.7.
9. Wolf S., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., von Molnar S., Roukes M.L., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*. 2001. Vol. 294. P. 1488–1495. DOI: 10.1126/science.1065389.
10. Dyakonov Mikhail I. *Spin Physics in Semiconductors*. AG: Springer International Publishing, 2017. 532 p.