

УДК 538.955

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА ($x \leq 0.06$ ат. %)

© 2023 г. Т. Е. Говоркова^{1, *}, В. И. Окулов¹, Е. А. Памятных², В. С. Гавико¹, В. Т. Суриков³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук”,
Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: govorkova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

На монокристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.06$ ат. %) с предельно низкой концентрацией примесных атомов железа при комнатной температуре ($T = 300$ К) экспериментально обнаружен высокотемпературный ферромагнетизм нового типа в системе примесных донорных электронов.

DOI: 10.31857/S0367676523701454, EDN: VLRNKP

ВВЕДЕНИЕ

Изучение ферромагнетизма электронных систем примесных атомов переходных элементов в кристаллах полупроводников является весьма актуальной задачей. В данной области исследований можно видеть разделение по объектам изучения, характеризующее различным содержанием и типом примесных атомов. Представляемая работа относится к широко известному направлению исследований кристаллических полупроводниковых соединений с $3d$ -примесями низкой концентрации (1–10 ат. %), которые образуют системы разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Достижения в этой области при изучении спинового магнитного упорядочения примесных систем развиваются по нескольким направлениям: 1) активно исследуются полупроводники $A^{III}B^V - \text{GaAs}(\text{Mn})$ с концентрацией примесей Mn 5–10 ат. %, 2) магнитные диэлектрики (оксиды цинка) – $\text{ZnO}(\text{Mn}, \text{Co})$ с концентрацией d -примесей 1–10 ат. %, 3) синтезируются и исследуются новые РМП-структуры, 4) полупроводники IV группы с $3d$ -примесями – $\text{SiGe}(\text{Mn})$ с концентрацией Mn порядка 5 ат. %. Многочисленные исследования спинового магнетизма указанных систем основаны на том, что основным механизмом, обеспечивающим спиновое упорядочение,

является межпримесное взаимодействие. При этом механизм магнитного упорядочения – косвенное обменное взаимодействие через поляризацию носителей заряда, а упорядочение спинов связано, в основном, с наличием вторых фаз (кластеров) либо антиструктурных дефектов [1–5].

В работах [6–9], посвященных комплексному исследованию физических свойств электронной системы, образованной донорными примесными атомами переходных элементов низкой концентрации (< 1 ат. %), было обосновано существование такого механизма спонтанной спиновой поляризации, который не связан с межпримесным взаимодействием. На примере бесщелевого полупроводника $\text{HgSe}:\text{Fe}$ было показано, что при гибридации электронных состояний оболочки примесного атома переходного элемента с состояниями полосы проводимости становится возможным формирование единой системы электронов донорных состояний, которая, под действием сильного межэлектронного взаимодействия, зависящего от спина, обладает спонтанной спиновой поляризацией. При исследовании гальваномагнитных явлений в монокристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ с предельно низкой концентрацией примесей железа (≤ 0.2 ат. %) был обнаружен аномальный вклад в холловское сопротивление, который имеет вид с

насыщением (в зависимости от напряженности магнитного поля), подтверждающий наличие спонтанной намагниченности примесной системы. В последующих экспериментах изучение температурных зависимостей примесной магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{HgSe:Fe}(\text{Co, Ni})$ с низкой концентрацией d -примесей (< 1 ат. %) показало, что в парамагнитной восприимчивости содержится температурно-независимый вклад, связанный с наличием спонтанной поляризации. При исследованиях температурных зависимостей примесных вкладов в модули упругости и теплоемкость $\text{HgSe:Fe}(\text{Co})$ были выявлены закономерности, в которых проявляется обменное межэлектронное взаимодействие. Показано, что экспериментальные зависимости указанных термодинамических величин отвечают такому значению константы взаимодействия, которое свидетельствует о наличии спонтанной спиновой поляризации исследуемой электронной системы. При дальнейшем исследовании спонтанной спиновой поляризации нового типа обнаружен и детально изучен низкотемпературный ферромагнетизм ($T = 5$ К) системы $\text{HgSe:Fe}(\text{Co})$ с предельно низкой концентрацией d -примесей ($x \leq 0.2$ ат. %) [10–13]. Определены магнитопольевые зависимости намагниченности примесных электронных систем, характерные для типичных ферромагнетиков. На основе разработанных теоретических представлений в рамках модели спонтанной спиновой поляризации получено хорошее согласие теоретических зависимостей с экспериментальными. При описании экспериментальных зависимостей низкотемпературной намагниченности в рамках разработанной теории определены параметры, характеризующие спонтанный спиновый магнетизм изучаемых примесных систем, значения которых согласуются с параметрами, полученными ранее при описании аномалий эффекта Холла и температурных зависимостей магнитной восприимчивости [8, 10].

В рамках продолжения исследований спонтанного магнетизма нового типа была поставлена цель — рассмотреть и определить в системах HgSe:Fe с предельно низкой концентрацией примесей железа (≤ 0.06 ат. %) возможность существования и природу высокотемпературного ферромагнетизма при комнатной температуре ($T = 300$ К). Интерес к такой задаче очевиден, поскольку ее решение позволит получить новую информацию об условиях возникновения спонтанной упорядоченности спиновых электронных систем, которая будет способствовать созданию нового способа получения спин-поляризованных электронов в полупроводниках, что актуально для полупроводниковой спинтроники.

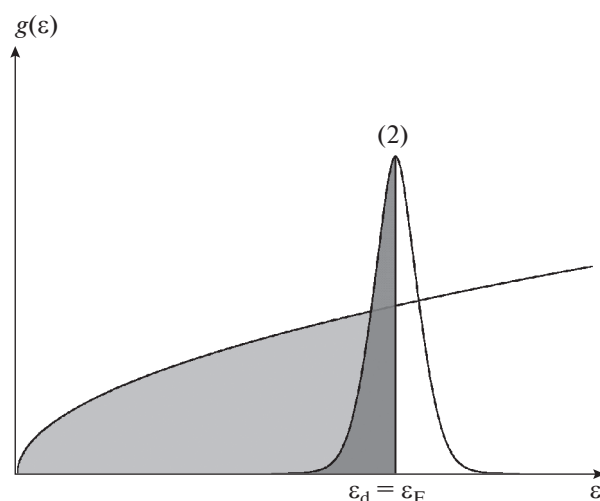


Рис. 1. Схематическое изображение плотности состояний электронов $g(\epsilon)$ и стабилизация уровня Ферми ϵ_F на донорном уровне ϵ_d монокристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.06$ ат. %) — образец (2).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовался магнетизм разбавленных магнитных полупроводников особого типа, в которых спонтанное спиновое упорядочение достигается в совокупности донорных электронов примесных атомов железа предельно низкой концентрации в полосе проводимости кристалла-матрицы HgSe . Исследовались два образца: нелегированный HgSe — образец (1) и HgSe:Fe с предельно низкой концентрацией примесных атомов железа $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — образец (2). В образце с такой концентрацией железа, согласно оценкам, энергия Ферми ϵ_F близка к резонансной энергии ϵ_d донорного уровня (см. рис. 1) и поэтому хорошо выполняется условие для гибридизации электронных состояний и спонтанной спиновой поляризации [6, 8, 10, 12, 13]. Монокристаллические слитки были выращены методом Бриджмена. Образцы вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами $1 \times 2 \times 8$ мм.

Для определения содержания примесей железа в образцах проведен элементный анализ методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) с использованием спектрометра-монохроматора Optima™8000 DV (PerkinElmer®, USA). Параметры установки: спектральный диапазон — 160–900 нм, разрешающая способность — лучше 0.007 нм при 200 нм. Установлено, что содержание примесных атомов Fe в нелегированном образце HgSe — образец (1) $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с известными значениями концентрации неконтролируемых доноров в HgSe [14]. Содержание примесных атомов железа в об-

Таблица 1. Результаты элементного анализа монокристаллов HgSe – образец (1) и Hg_{1-x}Fe_xSe – образец (2): содержание примесных атомов железа

№ обр.	Содержание Fe (по загрузке), см ⁻³	Вес. %	Ат. %	N _{Fe} , см ⁻³
1	0	0.00025	0.0015	3 · 10 ¹⁷
2	7 · 10 ¹⁸	0.010	0.06	1.2 · 10 ¹⁹

разце (2) – $N_{\text{Fe}} = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0.06 ат. %) (см. табл. 1).

Для исключения влияния кластеров FeSe и антиструктурных дефектов (междоузельных атомов Hg и вакансий Se) на формирование ферромагнетизма в исследуемых системах проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Empyrean (Panalytical®, Netherlands). В результате РСА установлена кристаллическая структура образцов (1–2) – сфалерит, пространственная группа $F43m$, постоянная решетки и фазовый состав. Оба образца однофазны и обладают кристаллическим совершенством. Параметр решетки: $a = 6.107 \text{ \AA}$ – образец (1), $a = 6.1 \text{ \AA}$ – образец (2), что согласуется с известными данными для HgSe ($a = 6.08 \text{ \AA}$) [15].

Исследование полевых зависимостей намагниченности $m(H)$ проведено на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL (Quantum Design Co., USA)

при $T = 300 \text{ К}$ в магнитных полях $H = \pm 50 \text{ кЭ}$ (в режиме FC). Точность установки: $10^{-8} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений полевых зависимостей удельной намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ монокристаллов HgSe – образец (1) и Hg_{1-x}Fe_xSe ($x = 0.06 \text{ ат. \%}$) – образец (2) при $T = 300 \text{ К}$ и процедура выделения примесного вклада $M(H)$ приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что полученные значения примесной намагниченности ($\sim 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$) на 3 порядка меньше измеряемой величины ($\sim 10^{-2} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$), что связано с предельно низкой концентрацией примесей железа. Экспериментальная зависимость $M_{\text{exp}}(H)$ для образца (2) содержит значительный линейный диамагнитный вклад намагниченности матрицы HgSe, настолько заметно проявляющийся в силу малости концентраций легирующей примеси Fe (0.06 ат. %), на 2 порядка меньшей, чем в разбавленных магнитных полупроводниках с концентрацией d -примесей 1–10 ат. %. Экспериментальная зависимость $M_{\text{exp}}(H)$ для нелегированного HgSe – образец (1) содержит только диамагнитный вклад, отражая отсутствие содержания неконтролируемых примесей. Наклон наблюдаемой зависимости соответствует значению диамагнитной восприимчивости $\chi_{\text{dia}} = -2.9 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г} \cdot \text{Э}$, которое согласуется с известными экспериментальными данными для HgSe [15, 16]. Намагниченность примесной электронной системы $M(H)$ образца (2) определялась разностью $M_{\text{exp}}(H) - \chi_{\text{dia}}H$. После проведения прецизионной процедуры выделения примесного вклада $M(H)$ (рис. 2) из экспериментальной зависимости получена кривая спонтанного намагничивания для исследованного образца (2) (рис. 3), которая имеет вид с насыщением, типичный для ферромагнетиков. Анализ полученной экспериментальной зависимости намагниченности $M(H)$ сводится к обсуждению значений ее основных параметров: намагниченности насыщения M_S и магнитного момента насыщения μ_S ,

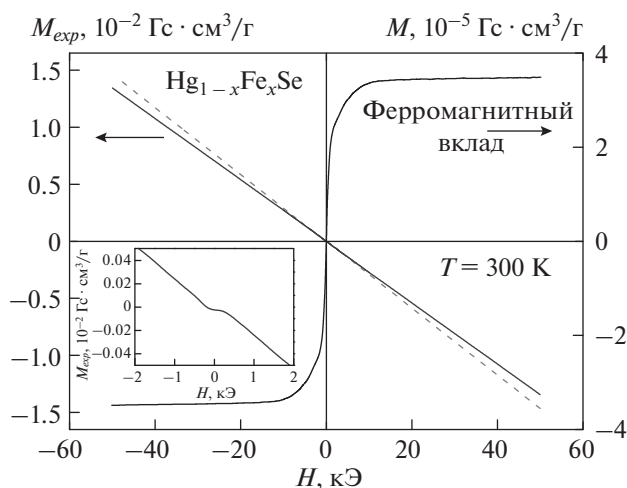


Рис. 2. Магнитополевые зависимости намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) монокристаллов HgSe – образец (1) и Hg_{1-x}Fe_xSe ($x = 0.06 \text{ ат. \%}$) – образец (2) и выделение ферромагнитного вклада. Вставка: намагниченность образца (2) в области низких магнитных полей.

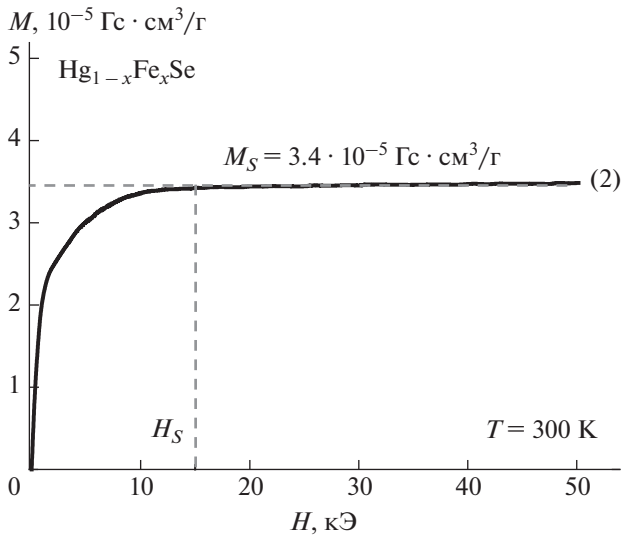


Рис. 3. Зависимость спонтанного намагничивания $M(H)$ при комнатной температуре ($T = 300$ К) монокристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.06$ ат. %) – образец (2) (ферромагнитный вклад).

приходящегося на один электрон. Параметры полученной зависимости $M_S = 3.4 \cdot 10^{-5}$ Гс · см³/Г и $\mu_S = 4.1 \cdot 10^{-3} \mu_B/1\bar{e}$ отвечают слабому ферромагнетизму. Установлено, что поле насыщения $H_S \sim \sim 15.6$ кЭ (рис. 3) при комнатной температуре ($T = 300$ К) намного меньше по величине, чем H_S при низких температурах $T = 5$ К ($H_S \sim 40$ кЭ [12]), и также характерно для типичных ферромагнетиков. Таким образом, наблюдение кривой намагничивания, характерной для магнитоупорядоченных систем, подтверждает, что обменное взаимодействие между донорными электронами проводимости в системе $\text{HgSe}:\text{Fe}$ достаточно сильное и сохраняется при высоких температурах, вплоть до комнатной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые при комнатной температуре ($T = 300$ К) в разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.06$ ат. %) обнаружен высокотемпературный ферромагнетизм нового типа, который ранее был предсказан нами теоретически. Установлено, что вид кривых намагничивания и значения магнитных параметров свидетельствуют о наличии спинового упорядочения, обусловленного обменным взаимодействием донорных электронов проводимости в условиях гибридизации. Природа обнаруженного спонтанного магнетизма имеет характер, подобный низкотемпе-

ратурному ферромагнетизму ($T = 5$ К), детально исследованному на этих системах ранее.

Авторы выражают благодарность Л.Д. Паранчич (Черновицкий национальный университет, г. Черновцы, Украина) за предоставленные монокристаллические слитки, 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. Работа выполнена в рамках темы государственного задания “Электрон” (гос. рег. № 122021000039-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietl T., Ohno H. // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. P. 187.
2. Wang H., Sun S., Lu J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. Art. No. 2002513.
3. Xue J., Yan H., Lui W. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. P. 7.
4. Yu. S., Zhao G., Peng Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 690.
5. Kabir F., Murtaza A., Saeed A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 10734.
6. Окулов В.И., Сабирзянова Л.Д., Курмаев Э.З. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. С. 80; Okulov V.I., Sabirzyanova L.D., Kurmaev E.Z. et al. // JETP Lett. 2005. V. 81. P. 72.
7. Окулов В.И., Памятных Е.А., Силин В.П. // ФНТ. 2011. Т. 37. С. 1001; Okulov V.I., Pamyatnykh E.A., Silin V.P. // Low Temp. Phys. 2011. V. 37. P. 798.
8. Лончаков А.Т., Окулов В.И., Говоркова Т.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 6. С. 444; Lonchakov A.T., Okulov V.I., Govorkova T.E. et al. // JETP Lett. 2012. V. 96. No. 6. P. 405.
9. Окулов В.И., Говоркова Т.Е., Жевстовских И.В. и др. // ФНТ. 2013. Т.39. № 4. С. 493; Okulov V.I., Govorkova T.E., Zhevstovskikh et al. // Low Temp. Phys. 2013. V. 39. No. 4. P. 384.
10. Говоркова Т.Е., Лончаков А.Т., Окулов В.И. и др. // ФНТ. 2015. Т. 41. С. 202; Govorkova T.E., Lonchakov A.T., Okulov V.I. et al. // Low Temp. Phys. 2015. V. 41. No. 2. P. 154.
11. Говоркова Т.Е., Окулов В.И. // ФНТ. 2018. Т. 44. С. 1562; Govorkova T.E., Okulov V.I. // Low Temp. Phys. 2018. V. 44. No. 11. P. 1221.
12. Говоркова Т.Е., Окулов В.И., Окулова К.А. // ФНТ. 2019. Т. 45. С. 270; Govorkova T.E., Okulov V.I., Okulova K.A. // Low Temp. Phys. 2019. V. 45. P. 234.
13. Говоркова Т.Е., Окулов В.И. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 60; Govorkova T.E., Okulov V.I. // Phys. Solid State. 2022. V. 64. No. 1. P. 58.
14. Цидильковский И.М. // ФТП. 1990. Т. 24. С. 593.
15. Furdyna J.K., Kossut J. Diluted magnetic semiconductors. N.Y.: Academic Press, 1988.
16. Singh S., Singh P. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. P. 135.

**Room temperature ferromagnetism of a crystalline semiconductor compound
 $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ at extremely low concentration of impurity iron atoms ($x \leq 0.06$ at %)**

T. E. Govorkova^{a,*}, V. I. Okulov^a, E. A. Pamyatnykh^b, V. S. Gaviko^a, V. T. Surikov^c

^a *Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia*

^b *Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia*

^c *Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: govorkova@imp.uran.ru*

On the single crystals of $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.06$ at %) with an extremely low concentration of the impurity iron atoms at room temperature ($T = 300$ K), high-temperature ferromagnetism of a new type in a impurity donor electron system was experimentally discovered.