

© 2003р. С.Ю. Паранчич, Л.Д. Паранчич, В.І. Окулов*,
Л.Д. Сабирзянова*, М.Д. Андрійчук, В.Р. Романюк,
В.М. Макогоненко, Ю.В. Танасюк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці
*Інститут фізики металів РАН, Єкатеринбург

МАГНЕТИЗМ ІОНІВ Fe У БЕЗЩІЛИННИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ $Fe_xHg_{1-x}Se$

Проведені дослідження магнетизму кристалів HgSe з концентрацією іонів Fe, при яких мають місце аномальні властивості рухливості. Вимірювання магнітних властивостей проведені в температурному інтервалі 1,8÷400 К і магнітних полях до 5 Тл. Показано, що при температурах $T \geq 2$ К не виявлено внеску Ван Флека в магнітну сприйнятливість, а в області максимуму електронної рухливості постійна Кюрі аномально залежить від концентрації Fe, що свідчить про залежність ефективного спіну від концентрації. Ця залежність пояснюється можливістю гібридизації електронів на домішкових центрах і в зоні провідності.

The magnetism investigations of the HgSe single crystals have been carried out over the range of the Fe ion concentration where anomalous properties of mobility μ occur. The measurements of the magnetic properties have been performed within the 1,8÷400 K temperature interval and at the magnetic fields of up to 5 Tl. The contribution of Van Vleck to the magnetic susceptibility has not been revealed at the temperatures of $T \geq 2$ K. The Curie constancy anomalously depends on the Fe concentration at the maximum of the electron mobility which is evidence for the dependence of the effective spin on the concentration. This dependence is explained by the possibility of the hybridization of the electrons on the impurity sites and in conduction band.

Вступ

Протягом останніх років особливу увагу вчених привертає до себе нова група напівмагнітних напівпровідників (НМН), в яких магнітним іоном є залізо.

НМН розглядаються як дві підсистеми, одна з яких магнітна і складається з $3d$ магнітних іонів, а друга електронна – з s -електронів і p -дірок. При взаємодії цих двох підсистем виникають нові фізичні явища, які не спостерігаються у звичайних напівпровідниках [1,2]. Різні експериментальні дослідження показали, що більшість фізичних властивостей $Fe_xHg_{1-x}Se$ визначаються розташуванням рівня Fe^{2+} ($3d^6$) відносно дна зони провідності [3-6].

Дослідження явищ переносу в кристалах HgSe: Fe [7] показали, що при наявності резонансного донорного рівня в зоні провідності мають місце такі аномалії:

1. При вмісті заліза $N_{Fe} < N_{Fe}^* \approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (N_{Fe}^* – граничне значення концентрації заліза, величина якої рівна концентрації вільних носіїв

- заряду) концентрація електронів зростає пропорційно N_{Fe} . При концентраціях $N_{Fe} > N_{Fe}^*$ концентрація електронів досягає насичення;
2. В області низьких температур рухливість електронів μ , як функція N_{Fe} , змінюється не монотонно: а) при $N_{Fe} < N_{Fe}^*$ рухливість зменшується обернено пропорційно N_{Fe} , б) при $N_{Fe}^* \leq N_{Fe} \leq (1,5-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ рухливість росте з ростом N_{Fe} , в) при $N_{Fe} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\mu(N_{Fe})$ є спадаючою функцією;
3. В області концентрацій $N_{Fe} < N_{Fe}^* \leq 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ рухливість μ монотонно зростає при зменшенні температури;
4. Температури Дінгла T_D , які визначені з квантових осциляцій, досягають мінімуму при $N_{Fe} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Для пояснення спостережуваних явищ І.Міцельський [8] допустив, що розподіл донорів у вузлах магнітної підґратки хаотичний, а внаслідок кулонівської взаємодії між зарядженими

донорами, доля яких ($N_{\text{Fe}^{3+}}/N_{\text{Fe}}$) мала, виникає кореляція їх просторового розташування. В граничному випадку, коли $N_{\text{Fe}} \gg N_{\text{Fe}}^* \approx n_e$ (n_e – концентрація вільних носіїв заряду) при низьких температурах іонізовані донори утворюють впорядковану структуру (надгратку) – локалізований вігнерівський кристал заряджених донорів. Наслідком цієї кореляції є послаблення розсіювання електронів на заряджених донорах, що в свою чергу приводить до збільшення рухливості електронів і зменшення температури Дінгла. Схематично таку впорядковану структуру приведено на рис.1.

Проте, при розгляді можливих механізмів розсіювання в кристалах $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, зв'язок такої аномальної поведінки рухливості з особливостями електронної структури до теперішнього часу залишається незрозумілим.

Дослідження поведінки магнітних властивостей домішки заліза в кристалах HgSe може бути надзвичайно корисним для розуміння даної проблеми, оскільки відомо [9], що в основі статичних і динамічних магнітних властивостей напівмагнітних напівпровідників лежить обмінна взаємодія між магнітними іонами.

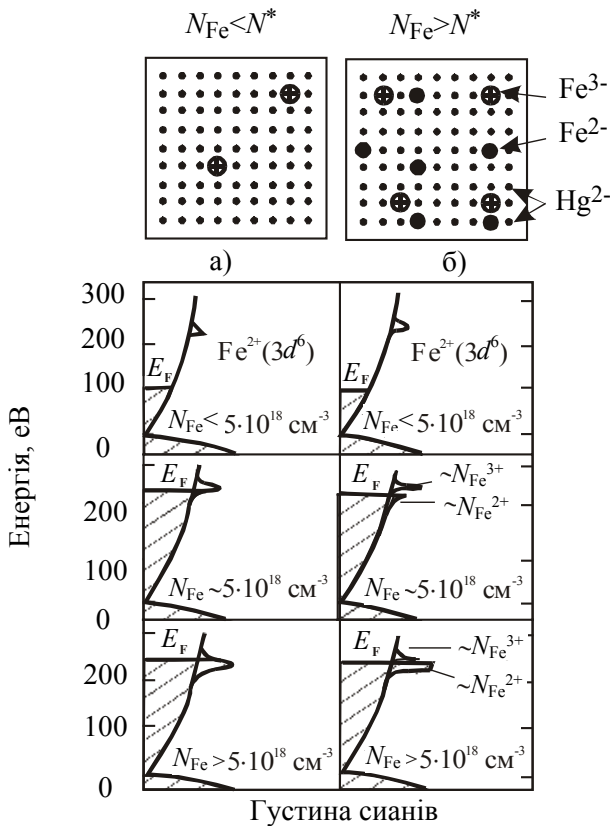


Рис.1. Схема утворення впорядкованої структури донорів у $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$: без утворення кулонівської взаємодії (а), з утворенням кулонівської взаємодії (б).

Мета даної роботи – дослідження магнітних властивостей кристалів $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ з такою концентрацією іонів Fe , де мають місце аномальні властивості рухливості μ .

Аналіз експериментальних результатів

Дослідження магнітних властивостей кристалів $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ проводились методом Фарадея на зразках розмірами $1 \times 1 \times 8 \text{ mm}^3$ в магнітних полях 0,5–8 керс в температурному інтервалі 80÷400 К та 1,8÷300 К на установці *MPMS-XL-5* фірми *Quantum design* в магнітному полі 5 Тл.

На рис.2,3 наведені температурні залежності магнітної сприйнятливості χ зразків HgSe:Fe з різною концентрацією N_{Fe} .

З рис.2 видно, що з ростом концентрації Fe в HgSe зростає парамагнетизм зразків. Так, зразок 2 в інтервалі температур 80÷400 К діаманітний ($\chi < 0$), проте його магнітна сприйнятливість за абсолютною величиною менша χ нелегованого зразка. При температурі нижче 110 К зразок 3 переходить у парамагнітний стан, а зразок 4 в усьому досліджуваному інтервалі температур є парамагнітним.

Аналізуючи дані рис.2,3 ми виходили перш за все з того, що складова χ_0 є магнітною сприйнятливостю матриці, яка складається з діаманітної сприйнятливості іонного остову, χ_D і парамагнітної сприйнятливості вільних електронів χ_e . При цьому χ_0 не залежить від температури у всьому досліджуваному інтервалі. Парамагнітна складова $\chi_p = \chi - \chi_0$ включає сприйнятливості введених магнітних домішок, а можливо і температурно залежний внесок Ван Флека.

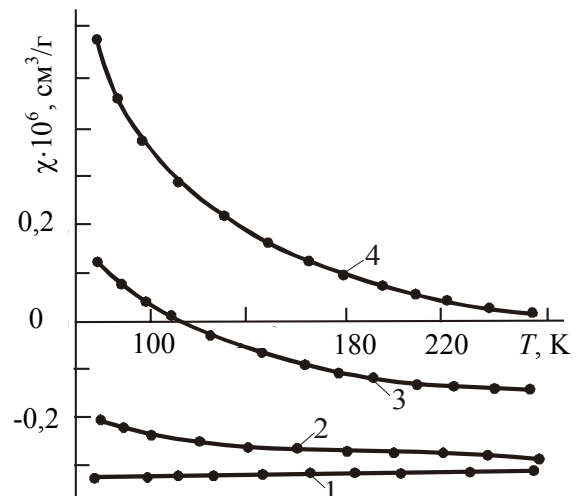


Рис.2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості HgSe і HgSe:Fe . $N_{\text{Fe}} = 0$ (1), $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (2), $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (3), $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (4).

Одержані результати свідчать, що температурна залежність χ_p відповідає поведінці локалізованих магнітних моментів домішок Fe.

Зі зниженням температури до 2К (див. рис.3) сприйнятливість χ_p зростає не досягаючи постійного значення, яке вказувало б на присутність парамагнітного внеску Ван Флека.

З ростом температури від 2 до ≥ 10 К виконується закон Кюрі (рис.4)

$$\chi_{\text{Fe}} = \frac{C}{T}, \quad (1)$$

де постійна Кюрі

$$C = \frac{xN_0\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B M_0} = \frac{xN_0\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B M_0}, \quad (2)$$

N_0 – число Авогадро, M_0 – молекулярна вага, x – концентрація Fe, μ_B – магнетрон Бора.

Величина C добре узгоджується з експериментальними даними для іонної системи Fe^{3+} при малих значеннях концентрацій домішок заліза до $N_{\text{Fe}}=n_e=4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при цьому

$$C = a(5/2)N_{\text{Fe}}, \quad N_{\text{Fe}} \leq n_e, \quad (3)$$

де $a(5/2)$ – коефіцієнт $a(S) = \frac{4\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T}$ для

величини спіну $S=5/2$.

При концентраціях N_{Fe} , що перевищують n_e , тобто, при умові коли енергія електронів у зоні провідності кристалу HgSe наближається до значень енергії домішкових d -станів, характер залежності C з концентрацією суттєво змінюється. В цьому випадку значення C описуються формулою:

$$\begin{aligned} C &= a(5/2)n_e + a(2,1)(N_{\text{Fe}} - n_e) = \\ &= [a(2,1) + (a(5/2) - a(2,1))(n_e / N_{\text{Fe}})]N_{\text{Fe}} = \\ &= a(S_e)N_{\text{Fe}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Згідно співвідношення (1) в (4) передбачається, що величина C при $N_{\text{Fe}} > n_e$ включає внесок, аналогічно (3), іонів Fe^{3+} ($S=5/2$) і додатковий доданок з іншим локальним моментом з $S \approx 2,1$. Це означає, що нові локальні моменти будуть відноситися до іонів Fe^{2+} . Однак, іони Fe^{2+} в основному стані володіють спіном рівним нулю і відповідно Ван-флеківський вклад у магнітну сприйнятливість може мати місце тільки при низьких температурах. Магнітний момент іонів Fe^{2+} не виявлений також і при дослідженнях парамагнітного резонансу. Проте, немає підстав сумніватися в тому, що сприйнятливість не змінюється завдяки гібридизації зонних і домішкових станів.

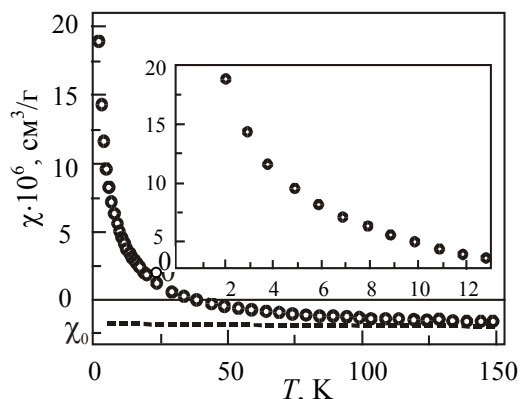


Рис.3. Температурна залежність магнітної сприйнятливості HgSe:Fe , $N_{\text{Fe}}=10^{19} \text{ см}^{-3}$.

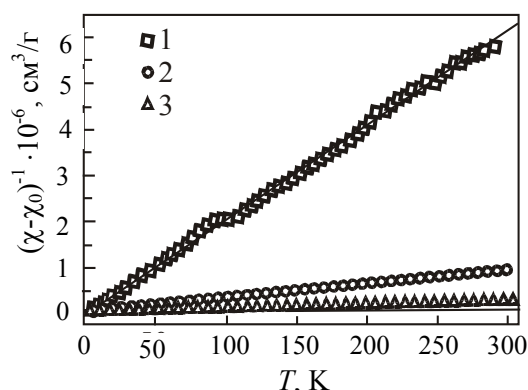


Рис.4. Обернена магнітна сприйнятливість локальних моментів у HgSe:Fe . N_{Fe} : $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (1), 10^{19} см^{-3} (2), $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3).

Виходячи з таких міркувань ми допускаємо, що закон Кюрі справджується при $N_{\text{Fe}} > n_e$ для сприйнятливості домішкової системи з ефективним спіном S_e , який відмінний від спіну іона Fe в кристалічному полі за рахунок взаємодії з електронами зони провідності. При великих концентраціях ($N_{\text{Fe}} \gg n_e$) ефективний спін S_e виявляється рівним 2,1 згідно (4), що підтверджується експериментальними результатами, особливо на зразках з $x=0,05$. Така величина ефективного спіну може бути пов'язана з квазілокалізованими електронними станами.

Якщо концентрації N_{Fe} та n_e мають однаковий порядок, складова, що враховує концентрацію електронів зони провідності n_e (4) додається до граничного значення. Відповідний член у виразі (4) для величини C тлумачиться як внесок, пропорційний енергії взаємодії сильно і слабо локалізованих електронів, що припадають на домішковий центр.

Висновки

З проведених експериментальних досліджень температурної залежності магнітної сприйнятливості іонів Fe у безщілинному HgSe в області концентрацій Fe, де спостерігається аномальна поведінка рухливості носіїв заряду, можна зробити такі висновки:

- температурно незалежний внесок Ван Флека в магнітну сприйнятливість при $T \geq 2$ К не виявлено;
- в області максимуму електронної рухливості постійна Кюрі аномально залежить від концентрації Fe, що свідчить про залежність ефективного спіну від концентрації. Ця залежність пояснюється можливістю гібридизації електронів на домішкових центрах і в зоні провідності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mycielski A.* Fe-based semimagnetic semi-conductor (invited) // *J. Appl. Phys.* - 1988. - **63**, No.8. - P.3279-3284.
2. *Jonge W.J.M., Swagnet H.J.M., Gerrits C.E.P., Twardowski A.* Specific Heat Study of Fe-based narrow- and wide-gap diluted magnetic semiconductors // *Semicon. Sci. Technol.* - 1990. - **5**, No.38. - P.S270-S273.
3. *Mycielski A., Dzwonkowski P., Kowalski B. et al.* Location of the $Fe^{2+}(3d^6)$ donor in the band structure of mixed crystals $Hg_{1-x}Cd_xSe$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* - 1986. - **19**. - P.3605-3613.
4. *Vasizi M., Reifenberger R.* Spin-dependent scattering of conduction electrons in diluted magnetic semiconductors $Hg_{1-x}Fe_xSe$ // *J. Phys. Rev. B.* - 1985. - **32**, No.6. - P.3921-3929.
5. *Vasiri M., Reifenberger R.* Angular dependence of the quantum oscillations in the diluted magnetic semiconductor $Hg_{1-x}Fe_xSe$ // *J. Phys. Rev. B.* - 1986. - **33**, No.8. - P.5585-5589.
6. *Глузман Н.Г., Сабирзянова Л.Д., Цидильковський І.М. и др.* Особенности биений амплитуд Шубниковских осцилляций в кристаллах $Hg_{1-x}Fe_xSe$ // *ФТП.* - 1986. - **20**, №1. - С.94-98.
7. *Цидильковський І.М.* Безщелевые полу-магнитные полупроводники $HgFeSe$ // *ФТП.* - 1990. - **24**, №20. - С.593-606.
8. *Mycielski J.* Semimagnetic semiconductors // *Abstr. Proc. 1st Int. Conf. on Phys. Magn. Mater.* - Iaszowiec, 1980. - V.1. - P.280-290.
9. *Furdyna J.K.* Diluted Magnetic Semiconductors // *J. Appl. Phys.* - 1988. - **64**, No.4. - P.R29-R64.