

## Ферромагнитное упорядочение примесей железа в кондо-полупроводнике $\text{SmB}_6$

Т. С. Альтшулер<sup>1)</sup>, М. С. Бреслер<sup>+1)</sup>, Ю. В. Горюнов

*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского РАН, 420029 Казань, Россия*

*+ Санкт-Петербургский физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 29 марта 2005 г.

Проведены ЭПР исследования в кондо-полупроводнике  $\text{SmB}_6$ , легированном 1 ат. % Fe. Ферромагнитное упорядочение ионов железа, наблюдаемое при относительно высокой температуре 100 К, объясняется их косвенным обменом через поляризацию матрицы  $\text{SmB}_6$ , усиленную благодаря ионам с флуктуирующей валентностью.

PACS: 71.27.+a, 75.20.Hr, 76.30.-v

Гексаборид самария является классическим кондо-диэлектриком, то есть полупроводником с узкой энергетической щелью [1]. Он интенсивно изучался разными методами в течение двух десятилетий, но многие вопросы в физике флуктуирующей валентности остались нерешенными. Данная работа посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристалла  $\text{SmB}_6$ , легированного ионами железа (1 ат. %). Монокристалл выращен методом раствор-расплав и представлял собой пластину  $1.5 \times 1.5 \times 0.3$  мм. Измерения были выполнены на частоте  $10^{10}$  Гц при  $T = 1.6\text{--}300$  К.

Во всем диапазоне температур наблюдался спектр ЭПР, состоящий из нескольких линий. Он принадлежит ионам железа, так как в чистом, нелегированном  $\text{SmB}_6$ , сигналов в этой области полей не наблюдалось. Значение  $g$ -факторов линий ЭПР при  $T = 300$  К и при углах  $\varphi = \theta = 0$ , (где  $\varphi$  – угол вращения магнитного поля вокруг оси четвертого порядка монокристалла в плоскости образца,  $\theta$  – угол вращения магнитного поля вокруг оси четвертого порядка монокристалла в плоскости, перпендикулярной плоскости образца) равны  $g_1 = 2.22 + 0.04$ ,  $g_2 = 3.00$ ,  $g_3 \sim 1.76$ . Наиболее интенсивной является центральная линия с  $g_1$ ; она соответствует, по-видимому, неионизированному атому железа  $\text{Fe}^0$ . По своей электронной структуре  $\text{Fe}^0$  является аналогом  $\text{Ni}^{2+}(3d^8\ 3F)$  и дает в кубическом поле  $\text{MgO}$  одну изотропную линию с  $g$ -фактором, близким к наблюдаемому в  $\text{Sm}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{B}_6$  ( $g_{\text{Ni}} = 2.227$ ) [2]. (Кристаллическая структура  $\text{SmB}_6$  – простая кубическая решетка, подобная  $\text{CsCl}$ ).

Неионизированные атомы железа сравнительно редко наблюдаются методом ЭПР; впервые они наблюдались в кремнии в 1955 г., позднее в некоторых других работах (см., например, [3]). Две другие линии расположены на равных расстояниях от центральной и зависят от угла вращения образца в магнитном поле: при  $\varphi = 90$  линии меняются местами. По-видимому, часть неионизированных атомов железа находится в локальных полях аксиальной симметрии, образованных из исходного кубического.

Наиболее интересным результатом работы является температурная зависимость положений и ширины линий ЭПР. При понижении температуры до 100 К положение линий не менялось, однако ниже наблюдается резкий сдвиг линий при  $\theta = 0^\circ$  в область малых полей (см. рис.1), а при  $\theta = 90^\circ$  – в область больших полей. Такое поведение является доказательством того, что происходит ферромагнитное упорядочение примесного железа. Ниже точки Кюри (около 100 К) образуется спонтанное намагничение  $M_0$ , которое смещает резонансное поле. Температурная зависимость спонтанного намагничения при низких (по сравнению с точкой Кюри) температурах определяется возбуждением магнонов и приближенно описывается формулой

$$M_0(T) = M_{00}(1 - (T/T_c)^{3/2}) \quad (1)$$

([4], с 22.). Хотя эта формула заведомо несправедлива для хорошо упорядоченного ферромагнетика при температурах, приближающихся к точке Кюри, мы воспользовались ею для грубого описания положения резонансных линий при  $T < T_c$  (основания для такой обработки результатов и причины получившегося хорошего согласия расчета с экспериментом будут приведены ниже).

<sup>1)</sup>e-mail: tatiana@kfti.knc.ru; mikhail.bresler@pop.ioffe.rssi.ru

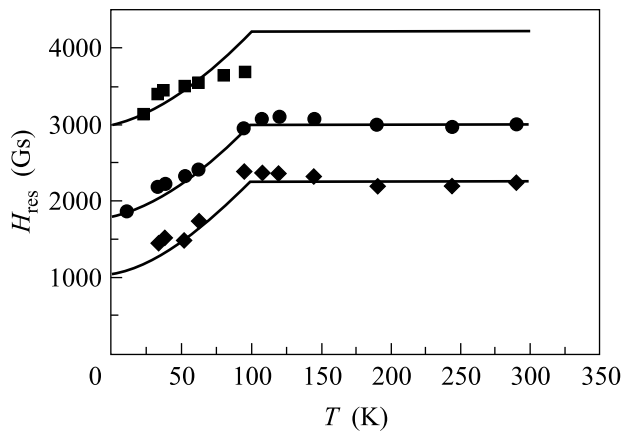


Рис.1. Температурная зависимость положений ЭПР линий ( центральной и боковых) для неионизированных атомов  $Fe^0$  при углах  $\varphi = \theta = 0^\circ$ . Сплошные линии – результат теоретических расчетов, проведенных по формуле (3)

На рис.2 показана температурная зависимость спонтанного намагничивания, построенная по формуле (1). Эти данные мы использовали для нахождения

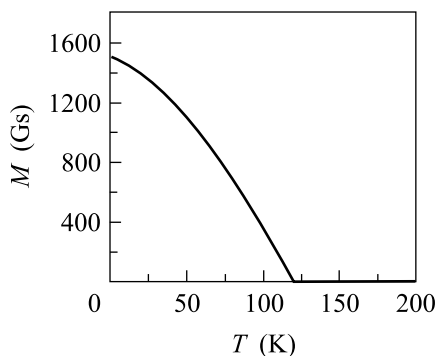


Рис.2. Температурная зависимость спонтанной намагниченности, возникшей из-за упорядочения ионов железа, рассчитанная в соответствии с формулой (1)

положений резонансных линий при температурах ниже точки Кюри.

При наличии ферромагнетизма нужно учитывать, что внутреннее магнитное поле отличается от внешнего за счет факторов размагничивания. Фактор размагничивания равен нулю для ориентации магнитного поля в плоскости пластинки и  $4\pi$  для направления, перпендикулярного плоскости пластинки. Частота ферромагнитного резонанса в нашей геометрии равна

$$\omega = g\mu_B [H_0(H_0 + 4\pi M_0(T))]^{1/2}, \quad (2)$$

откуда положение резонанса в ферромагнитной области описывается формулой

$$H_R(T) = \sqrt{H_{R0}^2 + 4\pi^2 M^2(T) - 2\pi M(T)}, \quad (3)$$

где  $H_{R0}$  – резонансное поле при высокой температуре,  $M_{00}$  было подобрано таким образом, чтобы достигнуть хорошего согласия с экспериментом и равнялось 239 Гс.

Результаты расчетов по формуле (3) показаны на рис.1 сплошными линиями. Видно, что согласие с экспериментом весьма удовлетворительное.

Исследование температурной зависимости ширины линии показало следующее. При комнатной температуре уверенно ширину экспериментальной линии можно определить точно только у центральной линии. Она равна 300 Гс и почти не меняется от температуры, однако около 100 К наблюдается резкий максимум (рис.3). Ширина линии резонанса определяется, по-видимому, диполь-дипольным взаимодей-

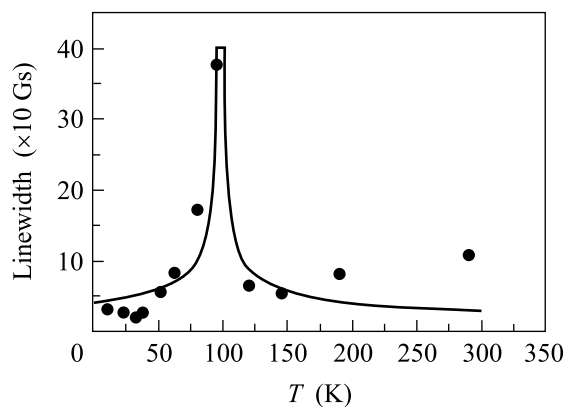


Рис.3. Температурная зависимость ширины линий ЭПР неионизированных ионов железа. Точки – эксперимент, сплошная линия рассчитана согласно теории Ландау по формуле (4)

действием, поэтому она не зависит от температуры (почему отсутствует динамическое сужение (motion narrowing), сказать сейчас трудно). Однако вблизи точки Кюри ( $\sim 100$  К) существенный вклад в ширину линии дают флуктуации намагничивания  $M$ . Так как  $M$  смещает положение резонанса, то его флуктуации приводят к уширению резонансной линии. Средний квадрат флуктуаций намагничивания равен

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \frac{T_c \chi}{V} \propto |T_c - T|^{-1}, \quad (4)$$

то есть флуктуация  $M$  обратно пропорциональна квадратному корню из отклонения температуры от точки Кюри ([5], §146, p.528). В теории масштабной инвариантности (скейлинг) ([5], с.542) вместо  $-1$  показатель степени равен  $-\gamma$ , причем  $\gamma = 1.4$  [4]. Мы смоделировали температурный ход ширины линии на рис.3 на основе теории Ландау, не претендуя

на точное количественное описание результатов, причем для точки Кюри принято значение 100 К.

При температуре около 100 К происходит ферромагнитное упорядочение системы ионов Fe. Так как нет оснований считать, что ионы железа занимают регулярные положения в кристаллической решетке гексаборида самария, то мы имеем дело с ферромагнетизмом неупорядоченной системы [6], аналогичным в основных чертах ферромагнетизму сплавов PdFe или AuFe. Как известно, ферромагнитный переход в таких системах происходит за счет косвенного обменного взаимодействия ионов железа вида  $V = V_0(R/r) \exp(-r/R)$ , причем точка Кюри определяется условиями появления “большого кластера” взаимодействующих ионов по теории протекания (см. [6]). Заметим, что в сплавах типа PdFe при концентрации магнитных ионов порядка 1 ат.% наблюдается температура Кюри порядка нескольких десятков Кельвинов (40 К для PdFe и 60 К для PdCo). Хотя в вырожденных полупроводниках типа HgTe-MnTe и наблюдается ферромагнитное упорядочение за счет обмена магнитных ионов с помощью взаимодействия Рудермана-Киттеля-Касуйя-Иосиды (РККИ), вряд ли можно ожидать такого механизма в кондо-полупроводнике с узкой щелью, в котором концентрация электронов проводимости экспоненциально убывает с температурой, как раз в той температурной области, в которой наблюдается ферромагнитное упорядочение.

Энергия обменного взаимодействия иона железа со спином  $S_0$  с флуктуирующими ионами окружения равна

$$\hat{H} = - \sum J_{0i}(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_i)(\mathbf{S}_0 \mathbf{S}_i). \quad (5)$$

Усредняя спин иона матрицы по объему и пользуясь тем, что обменный интеграл быстро (экспоненциально) спадает с расстоянием от выделенного иона, запишем приближенно потенциал взаимодействия иона железа с окружением:

$$\hat{H} \approx -J\chi \exp(-r/R)S_0. \quad (6)$$

В кондо-полупроводнике при температуре ниже энергии щели основной вклад в магнитную восприимчивость дает большой ван-Флекковский вклад, отражающий поляризацию флуктуирующих ионов. Энергия косвенного взаимодействия растет с возрастанием восприимчивости матрицы, и, по-видимому, неслучайно, что ферромагнитное упорядочение примесей происходит в области максимума магнитной восприимчивости.

Теперь рассмотрим температурную зависимость спонтанного намагничивания, следующую из теории

неупорядоченных ферромагнетиков. Согласно Коренблиту и Шендеру [6] она описывается функцией, которая существенно зависит от параметра  $\nu_R = (4/3)\pi n R^3$  ( $n$  – концентрация ионов примеси,  $R$  – характерный радиус косвенного взаимодействия ионов железа). Для значения  $\nu_R = 5 \cdot 10^{-3}$  на рис.8 из [6] построена кривая, которая довольно близко аппроксимируется нашей формулой (1) (см. рис.4). Именно этот результат оправдывает примененную нами про-

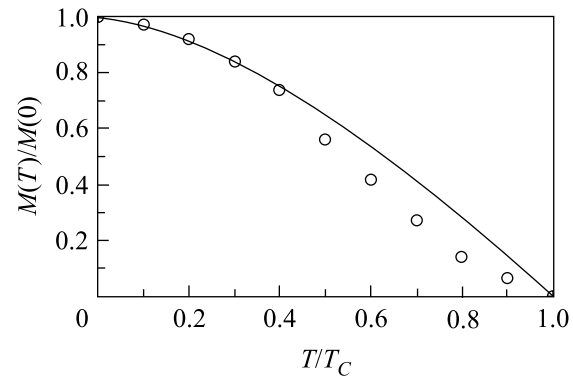


Рис.4. Сравнение постулированной температурной зависимости спонтанной намагниченности (сплошная кривая) с рассчитанной в работе Коренблита и Шендера [6] по теории неупорядоченных ферромагнетиков (точки)

цедуру нахождения положений резонансов при температурах ниже точки Кюри. Заметим, что более корректно было бы найти зависимость  $M(T)$  из положений резонансов и отсюда определить параметр  $\nu_R$  и, следовательно, радиус  $R$ . Однако при большой ширине резонансных линий и вводимой этим неопределенности такая процедура оценки  $\nu_R$  и  $R$  не будет предпочтительной.

Наши оценки показывают, что при  $\nu_R = 5 \cdot 10^{-3}$  для концентрации 1 ат.% характеристический радиус равен  $R \sim 2-3 \text{ \AA}$ . Он соответствует радиусам в сплавах Pd(Fe,Co,Mn), где  $R \sim 3-5 \text{ \AA}$  [6]. Однако если попытаться оценить константу взаимодействия  $U_0$  из значения температуры Кюри

$$T_c = U_c \frac{R}{r_0} \exp\left(-\frac{0.87}{Rn^{1/3}}\right), \quad (7)$$

где  $U_c \approx U_0 S^2$ ,  $r_0 = 0.87/n^{1/3}$ ,  $S$  – спин взаимодействующих ионов, то получается необыкновенно высокое значение  $U_0 \approx 3 \cdot 10^5 \text{ К}$  по сравнению с  $\sim 10^3 \text{ К}$  для PdFe. Мы полагаем, что оно обязано высокой магнитной восприимчивости кондо-полупроводника, отражающей высокую плотность состояний в узкой  $f$ -зоне ионов самария. Таким образом, матрица, состоящая из валентно-флуктуирующих ионов, усили-

вает косвенный обмен ионов примеси и ведет к высокому значению точки Кюри.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено ферромагнитное упорядочение ионов железа, введенных в качестве примеси в кондо-полупроводник  $\text{SmB}_6$ , при относительно высокой температуре 100 К и концентрации примесных ионов всего около 1 ат.%. Этот результат можно объяснить влиянием матрицы гексаборида самария, состоящей из ионов с флуктуирующей валентностью. Ферромагнитное упорядочение ионов железа происходит за счет их косвенного взаимодействия, передаваемого поляризацией электронных оболочек ионов матрицы, окружающих ионы железа, причем состояние флуктуирующей валентности благоприятствует такой поляризации вследствие ослабления жесткости поляризуемых оболочек.

В связи с развитием спинтроники в настоящее время наблюдается значительный интерес к магнитным полупроводникам с высокой температурой Кю-

ри [7]. Мы полагаем, что кондо-полупроводники имеют определенное будущее в качестве таких материалов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 03-02-17453 и # 03-02-16382.

1. Z. Fisk, J. L. Sarrao, S. L. Cooper et al., *Physica* **B223-224**, 409 (1996).
2. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов*, М.: Мир, 1973.
3. G. W. Ludwig and H. N. Woodbury, *Solid State Physics*, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, N.Y., **13**, 1962, p. 223.
4. А. Паташинский, В. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, М.: Наука, 1982.
5. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*, т.1, М.: Наука, 1995.
6. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, *УФН* **126**, 233 (1978).
7. T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).