

# ФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА В ПОЛУПРОВОДНИКЕ С ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ $\text{SmB}_6$

*Т. С. Альтишулер, Ю. В. Горюнов*

*Физико-технический институт им. Е. К. Завойского Российской академии наук  
420029, Казань, Россия*

*М. С. Бреслер\**

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 февраля 2006 г.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) исследован в полупроводнике  $\text{SmB}_6$  с флуктуирующей валентностью, легированном 1 ат.% Fe. Измерения ЭПР были выполнены на монокристалле  $\text{SmB}_6$  в интервале температур 1.6–300 К. Обнаружен ряд резонансных линий с  $g$ -факторами, указывающими на присутствие ионов железа в состояниях  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Наблюдалось ферромагнитное упорядочение ионов железа ниже температуры Кюри  $T = 100$  К, которое может быть вызвано косвенным обменом примесных ионов благодаря поляризации матрицы (механизм, подобный наблюдаемому в сплавах PdFe). Оценка интенсивности этого косвенного обмена показывает, что она значительно превышает эту величину в PdFe, что может быть вызвано очень высокой плотностью состояний в узкой  $f$ -зоне, характерной для материала с флуктуирующей валентностью.

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

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид самария  $\text{SmB}_6$  является классическим полупроводником с флуктуирующей валентностью [1]. Хотя он интенсивно исследовался в течение более чем двадцати лет, до сих пор не все детали его очень своеобразного поведения достаточно хорошо изучены.

Недавно вновь возник интерес к полупроводникам, легированным парамагнитными ионами, вследствие возможных применений их в спинтронике [2]. В настоящей работе мы исследовали гексаборид самария  $\text{SmB}_6$ , легированный 1 ат.% Fe, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Мы покажем, что примеси железа, введенные в матрицу полупроводника с флуктуирующей валентностью  $\text{SmB}_6$ , претерпевают ферромагнитное упорядочение при температуре Кюри 100 К, необычно высокой

для такой низкой концентрации легирующей примеси.

Материал, представленный в статье, организован следующим образом. Экспериментальные результаты изложены в разд. 2, где сначала дана сводка спектроскопических исследований ЭПР на ионах железа, а затем представлены данные, демонстрирующие существование спонтанного намагничивания при температурах ниже 100 К, которые подтверждают точку зрения об установлении ферромагнитного упорядочения примеси железа в этой температурной области. В разд. 3 теоретически показано, что концепция косвенного обмена между примесными ионами через поляризацию матрицы, введенная уже давно для примесей в парамагнитных металлах, может быть распространена на ситуацию полупроводника с флуктуирующей валентностью, в котором, в отличие от парамагнитного металла типа Pd, при низкой температуре отсутствуют свободные электроны. Сравнение результатов эксперимента с теорией

\*E-mail: mikhael.bresler@mail.ioffe.ru

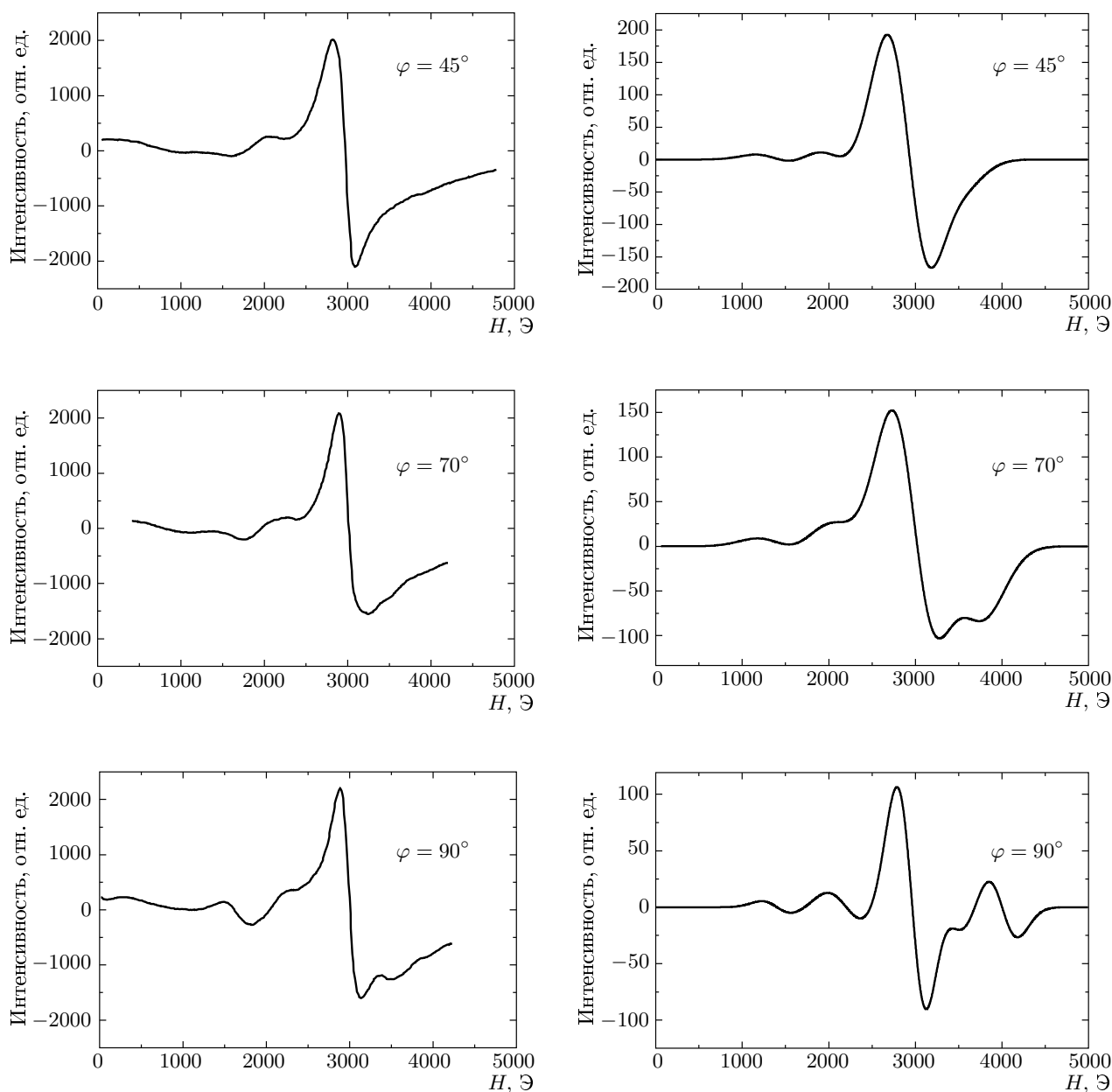


Рис. 1. Примеры экспериментально измеренных спектров ЭПР для нескольких углов  $\varphi$  между направлением магнитного поля, лежащего в плоскости образца ( $\theta = 0$ ) (в левой части рисунка), и моделированных спектров (в правой части),  $T = 300$  К

примесного ферромагнетизма составляет содержание четвертого раздела. Статья заканчивается выводами.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### а) Обзор спектроскопических данных

ЭПР является весьма эффективным методом ис-

следования как чистых, так и легированных материалов с промежуточной валентностью [3, 4]. Однако вследствие того, что частота спиновых корреляций в полупроводниках с флуктуирующей валентностью ( $10^{12}$ – $10^{13}$  Гц) выше, чем рабочая частота ЭПР-спектрометра ( $10^{10}$  Гц), сигнал ЭПР на флуктуирующих ионах не наблюдается. Для того чтобы исследовать свойства матрицы полупроводника

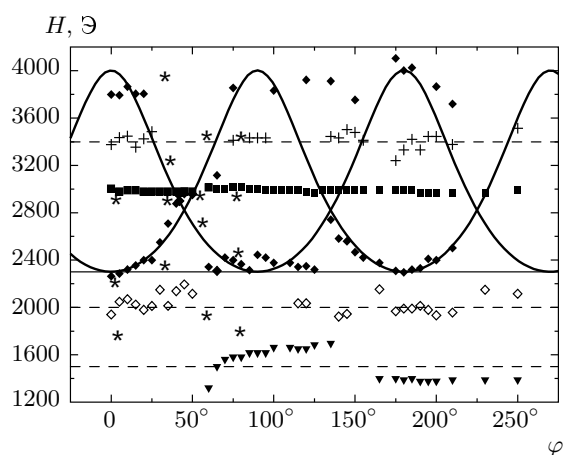


Рис. 2. Угловая зависимость положений линий ЭПР в случае магнитного поля, лежащего в плоскости образца ( $\theta = 0$ ). Звездочки соответствуют случаю  $\varphi = 0$  и повороту магнитного поля в плоскости, перпендикулярной плоскости образца (изменяется угол  $\theta$ ),  $T = 300$  К

с флуктуирующей валентностью, необходимо ввести в  $\text{SmB}_6$  парамагнитные легирующие примеси и изучать ЭПР на этих ионах.

Монокристаллы  $\text{SmB}_6$  были выращены методом раствор-расплав. Они представляли собой тонкие пластинки с размерами  $1.5 \times 1.5 \times 0.3$  мм<sup>3</sup>. Измерения проводились в X-диапазоне в интервале температур  $T = 1.6\text{--}300$  К. В большинстве экспериментов магнитное поле ориентировалось в плоскости образцов. Мы изучали угловую зависимость спектра ЭПР. Образец поворачивался так, что магнитное поле образовывало угол  $\varphi$  с кубической осью четвертого порядка. Магнитное поле могло также ориентироваться в плоскости, перпендикулярной плоскости образца, и тогда при вращении образца его ориентация определялась углом  $\theta$  между направлением магнитного поля и перпендикуляром к плоскости образца ( $\theta = 0$  для направления магнитного поля в плоскости образца и  $\theta = 90^\circ$  для направления магнитного поля вдоль перпендикуляра к плоскости образца).

Спектр ЭПР ионов железа носил сложный характер. Некоторые спектры ЭПР, измеренные при температуре  $T = 290$  К для магнитного поля, лежащего в плоскости образца, и различных углов  $\varphi$ , приведены на рис. 1. Угловая зависимость спектра ЭПР при комнатной температуре представлена на рис. 2.

Большое разнообразие резонансных линий, отображенное на рис. 2, затрудняет идентификацию соответствующих состояний ионов железа. Тем не менее мы смогли различить пять типов парамагнит-

ных центров: изотропный центр с  $g = 2.227$ , аксиально-деформированный центр и три изотропных центра с  $g = 1.94$ ,  $g = 3.3$  и  $g = 4.4$ .

Наиболее сильная линия ЭПР соответствовала изотропному центру с  $g$ -фактором 2.227. Такой центр может быть отождествлен с неионизованным атомом  $\text{Fe}^0$ . Неионизованные атомы железа сравнительно редко наблюдались методом ЭПР. Однако в кремнии неионизованное железо наблюдалось в спектрах ЭПР еще в 1957 г., и позднее существование такого центра многократно подтверждалось экспериментально [5].

По своей электронной структуре атом  $\text{Fe}^0$  аналогичен иону  $\text{Ni}^{2+}$  (конфигурация  $3d^8 3F$ ) и имеет  $g$ -фактор, близкий к двум, но перенормированный спин-орбитальным взаимодействием благодаря влиянию возбужденного уровня (см. обсуждение этого вопроса в книге [6, § 7.15]). (Основное состояние атома  $\text{Fe}^0$  в октаэдрическом поле — это орбитальный синглет с теоретическим значением  $g = 2.0023 - 8\lambda/\Delta$ , где  $\lambda$  — энергия спин-орбитального взаимодействия (в свободном ионе  $\text{Ni}^{2+}$   $\lambda = -335$  см<sup>-1</sup>),  $\Delta$  — расстояние по энергии между триплетом  $\Gamma_5$  и основным синглетом). Заметим, что для иона  $\text{Ni}^{2+}$  в кубическом поле  $\text{MgO}$  наблюдалась только одна линия с  $g = 2.227$ .

Из угловой зависимости спектра ЭПР, представленного на рис. 2, можно сделать вывод о присутствии в  $\text{SmB}_6$  аксиально-деформированного центра  $\text{Fe}^0$  с  $g_{\parallel} = 1.65$  и  $g_{\perp} = 2.87$ . Поскольку усредненное положение этих резонансов совпадает с положением резонанса изотропного  $\text{Fe}^0$ -центра, мы полагаем, что этот спектр относится к аксиально-деформированному  $\text{Fe}^0$ -центру, находящемуся в позиции более низкой симметрии, чем тот, свойства которого обсуждались выше.

Мы наблюдали также три слабых изотропных линии ЭПР при напряженностях поля, равных примерно 3400 Э, 2000 Э и 1500 Э, соответствующих  $g = 1.94$ ,  $g = 3.3$  и  $g = 4.4$ . Эти значения  $g$ -факторов могут быть приписаны состояниям ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^+$  с номинальными значениями соответственно  $g = 2$ ,  $g = 3.3$  и  $g = 4.33$  [6].

Для того чтобы проверить нашу идентификацию линий ЭПР, мы промоделировали резонансные спектры. Они были сконструированы в виде сумм неоднородно уширенных линий

$$A = \sum_{i=0}^6 K_i \left( \frac{g_i}{g_0} \right)^2 (H - H_i) \exp \left[ -\frac{(H - H_i)^2}{\Delta H^2} \right], \quad (1)$$

где множители  $K_i$  учитывают концентрацию соответствующих парамагнитных центров, причем ши-

рина линии принималась одинаковой для всех резонансов:  $H_i = 6605/g_i$ ,  $g_0 = 2.23$ ,  $g_{\parallel} = 1.65$  и  $g_{\perp} = 2.87$ ,  $g_3 = g_{\perp}$ ,  $g_4 = 1.94$ ,  $g_5 = 3.3$  и  $g_6 = 4.4$ . В случае анизотропных центров

$$g_1 = (g_{\perp}^2 \cos^2 \varphi + g_{\parallel}^2 \sin^2 \varphi)^{1/2},$$

$$g_2 = (g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi + g_{\parallel}^2 \cos^2 \varphi)^{1/2},$$

$$H_1 = 6605/g_2, \quad H_2 = 6605/g_1.$$

(Рассчитанные положения резонансных линий для анизотропных центров показаны сплошными линиями на рис. 2.) Нормировка парциальных амплитуд в формуле (1) позволяет рассматривать множители  $K_i$  как относительные (ненормированные) концентрации соответствующих парамагнитных центров. Сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных спектров ЭПР для нескольких углов  $\varphi$  дано на рис. 1. Хотя согласие смоделированных и экспериментальных спектров не является полным, мы полагаем, что наша интерпретация экспериментальных результатов в основном удовлетворительна. Параметры моделирования были  $\Delta H = 350$  Э,  $K_0 = 1$  (по определению),  $K_1 = K_2 = K_3 = 0.175$ ,  $K_4 = 0.2$ ,  $K_6 = 0.05$ . Коэффициент  $K_5$  не мог быть определен с достаточной точностью, но во всяком случае он меньше 0.1. Для моделирования спектра при  $\varphi = 90^\circ$  мы должны были слегка изменить константы:  $\Delta H = 250$  Э,  $K_0 = 1$  (по определению),  $K_1 = K_2 = K_3 = 0.15$ ,  $K_4 = 0.2$ ,  $K_6 = 0.05$ .

Таким образом, как уже часто наблюдалось в прошлом, ионы железа образуют несколько различных парамагнитных центров в  $\text{SmB}_6$ . Мы видим, однако, что преобладают изотропные центры  $\text{Fe}^0$ , что, по нашему мнению, благоприятствует ферромагнитному упорядочению, о котором речь пойдет ниже.

б) *Возникновение примесного ферромагнетизма*

В области температур 100–300 К спектр ЭПР практически не изменяется, и положения изотропных линий не различаются для случаев, когда магнитное поле лежит в плоскости образца или перпендикулярно ей. Этот результат показан на рис. 2, где звездочки отмечают положения резонансных линий (для различных центров) в случае, когда направление магнитного поля изменялось в соответствии с изменением угла  $\theta$ . Совершенно очевидно, что звездочки попадают на те же кривые для положения резонансов, что и в том же случае, когда изменяется угол  $\varphi$ . Такая ситуация соответствует отсутствию результирующего магнитного момента образца, который мог бы смещать положения линий ЭПР.

Однако ниже 100 К положения линий изотропного резонанса начинают смещаться в сторону более слабых полей для магнитного поля, лежащего в плоскости образца, и в сторону более сильных полей для магнитного поля, ориентированного вдоль перпендикуляра к плоскости образца. Эта разница сильно возрастает с понижением температуры. Такой результат означает, что при  $T \approx 100$  К примесное железо упорядочивается и образует ферромагнетик. Ниже температуры Кюри  $T = 100$  К возникает спонтанное намагничение  $M_0$ , которое сдвигает положение резонанса.

Для ферромагнетика нужно учесть различие между внутренним и внешним магнитными полями, которое определяется факторами размагничивания. Фактор размагничивания равен нулю для магнитного поля, лежащего в плоскости пластины, и  $4\pi$  для магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости пластины. Частота ферромагнитного резонанса в параллельной геометрии

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

и положение резонанса определяется формулой

$$H_R(T) = \sqrt{H_{R0}^2 + 4\pi^2 M_0^2(T)} - 2\pi M_0(T), \quad (3)$$

где  $H_{R0}$  — резонансное поле при высокой температуре, а спонтанное намагничение  $M_0(T)$  аппроксимировалось для достижения согласия с экспериментом функцией

$$M_0(T) = M_{00} \left(1 - (T/T_C)^{3/2}\right), \quad (4)$$

где  $T_C$  — температура Кюри,  $M_{00}$  — спонтанное намагничение при абсолютном нуле температуры. Такая температурная зависимость соответствует возбуждению магнонов (см. [7, с. 22]). Хотя эта формула несправедлива для хорошо упорядоченного ферромагнетика при температурах, близких к температуре Кюри, мы воспользовались ею для грубого описания положения резонансных линий при  $T < T_C$  (причины, по которым такое описание экспериментальных результатов приводит к хорошему согласию с экспериментом, будут обсуждаться ниже). На рис. 3 представлена температурная зависимость спонтанного намагничения, рассчитанная по формуле (4). Для  $2\pi M_{00}$  мы приняли значение 1200 Гс, определенное из температурной зависимости положений резонансных линий ниже  $T = 100$  К (см. ниже).

Положение резонанса при вращении образца, соответствующем изменению угла  $\theta$ ,

$$H_R(T) = \sqrt{H_{R0}^2 + 4\pi^2 \cos^2 \theta M_0^2(T)} - 2\pi M_0(T) [\cos^2 \theta - 2 \sin^2 \theta]. \quad (5)$$

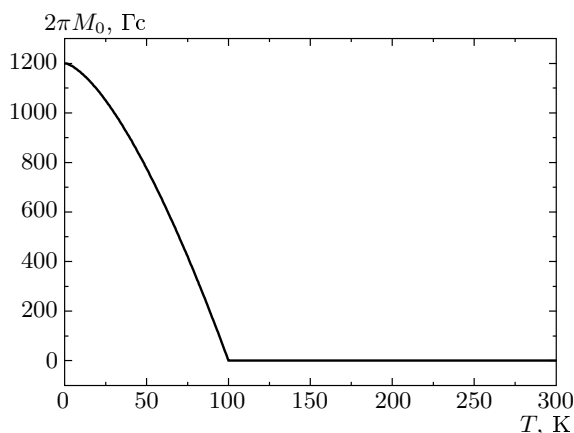


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанного намагничивания, наведенного упорядочением ионов железа, постулированная в соответствии с формулой (4)

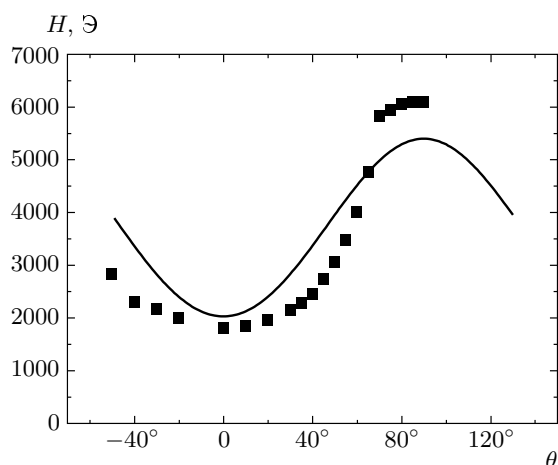


Рис. 4. Угловая зависимость положения главного резонанса (для изотропного центра Fe<sup>0</sup>) при повороте магнитного поля в плоскости, перпендикулярной плоскости образца. Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет

Экспериментальные данные, полученные при температуре  $T = 11$  К, когда сдвиг резонансных линий достаточно велик, для главного резонанса с  $H_{R0} = 3000$  Э удовлетворительно описываются этой зависимостью (рис. 4). Некоторое отклонение экспериментальных данных от результатов расчетов может быть вызвано неточностью в значениях факторов размагничивания.

Исследуя установление ферромагнитного порядка в  $\text{SmB}_6$ , легированном железом, мы ограничились в данной работе тремя главными линиями

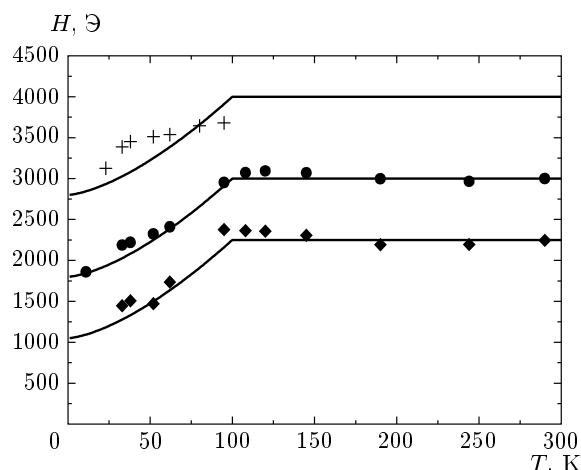


Рис. 5. Температурная зависимость положений линий ЭПР для изотропного центра Fe<sup>0</sup> (кружки) и анизотропных центров Fe<sup>0</sup> (кресты и квадраты),  $\varphi = \theta = 0$ . Сплошные кривые показывают результаты теоретических расчетов с учетом спонтанного намагничивания ниже точки Кюри (формула (3))

ЭПР, относящимися к изотропным и анизотропным Fe<sup>0</sup>-центрам. Положения этих линий, соответствующие максимально симметричной ориентации магнитного поля ( $\varphi = \theta = 0$ ), показаны на рис. 5 в зависимости от температуры. Результаты расчетов по формулам (3) и (4) даны на рис. 5 сплошными линиями. Согласие расчетов с экспериментом является весьма удовлетворительным.

Ширина линий резонанса, по-видимому, определяется диполь-дипольным взаимодействием и почти не зависит от температуры. Однако в окрестности точки Кюри (около 100 К) значительный вклад в ширину линии дают флуктуации намагничивания  $M_0$ . Поскольку намагничение сдвигает положение резонанса, его флуктуации приводят к уширению резонансной линии. Средний квадрат флуктуаций намагничивания

$$\langle (\Delta M_0)^2 \rangle = \frac{T_c \chi}{V} \propto |T_c - T|^{-1}, \quad (6)$$

т.е. интенсивность флуктуаций  $M_0$  обратно пропорциональна отклонению от температуры Кюри [8, § 145, с. 528]. В теории подобия (скейлинг) [7, с. 542] вместо показателя степени  $-1$  получается  $-1.4$  [7]. Мы смоделировали температурную зависимость ширины линии главного резонанса по теории Ландау, стремясь только к полуколичественному описанию экспериментальных результатов (рис. 6). Для температуры Кюри мы приняли значение  $T = 100$  К. Очевидно, что флуктуации спонтанного

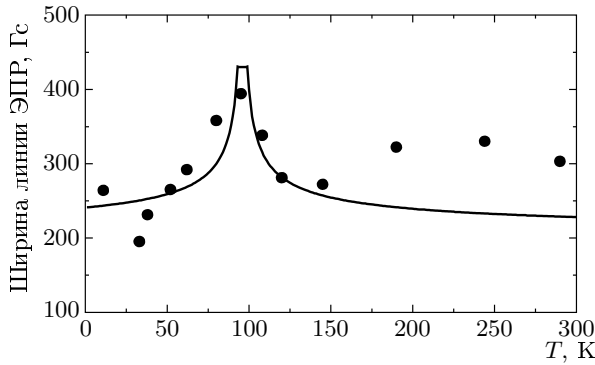


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии ЭПР для ионов  $\text{Fe}^0$ . Точки — эксперимент, теоретическая кривая рассчитана по теории Ландау согласно формуле (6)

намагниченности действительно являются причиной уширения линии резонанса в окрестности точки Кюри.

Как мы установили, при  $T = 100$  К происходит ферромагнитное упорядочение системы ионов железа. Поскольку ионы железа не расположены регулярно в кристаллической решетке гексаборида самария, естественно предположить, что в данном случае мы имеем дело с ферромагнетизмом неупорядоченной системы (см. [9]), напоминающим в общих чертах ферромагнетизм сплавов PdFe или AuFe. Хорошо известно, что ферромагнитный переход в этих системах происходит благодаря обменному взаимодействию ионов железа вида  $V = V_0(R/r) \exp(-r/R)$ , а точка Кюри определяется условием формирования «большого кластера» взаимодействующих ионов, следующего из теории протекания. Заметим, что в сплавах типа PdFe при концентрациях магнитных ионов порядка 1 ат. % температура Кюри может быть порядка десятков Кельвинов (40 К для PdFe и 60 К для PdCo). Хотя в вырожденных полупроводниках типа HgTe–MnTe ферромагнитный порядок устанавливается взаимодействием Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ), вряд ли следует ожидать влияния этого механизма в полупроводнике с переменной валентностью, в котором концентрация электронов проводимости экспоненциально убывает с температурой, как раз в том же температурном интервале, где наблюдается ферромагнитное упорядочение.

### 3. КОСВЕННЫЙ ОБМЕН ИОНОВ ПРИМЕСИ ЧЕРЕЗ ПОЛЯРИЗАЦИЮ МАТРИЦЫ ПОЛУПРОВОДНИКА С ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

В этом разделе покажем, что два иона парамагнитной примеси в полупроводнике с флуктуирующей валентностью (в нашем случае ионы железа) будут взаимодействовать через поляризацию матрицы.

Энергия обменного взаимодействия иона железа со спином  $\mathbf{S}_0$  с флуктуирующими ионами окружения задается формулой

$$\hat{H} = - \sum_i J_0(\mathbf{S}_0 \mathbf{S}_i) \delta(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i), \quad (7)$$

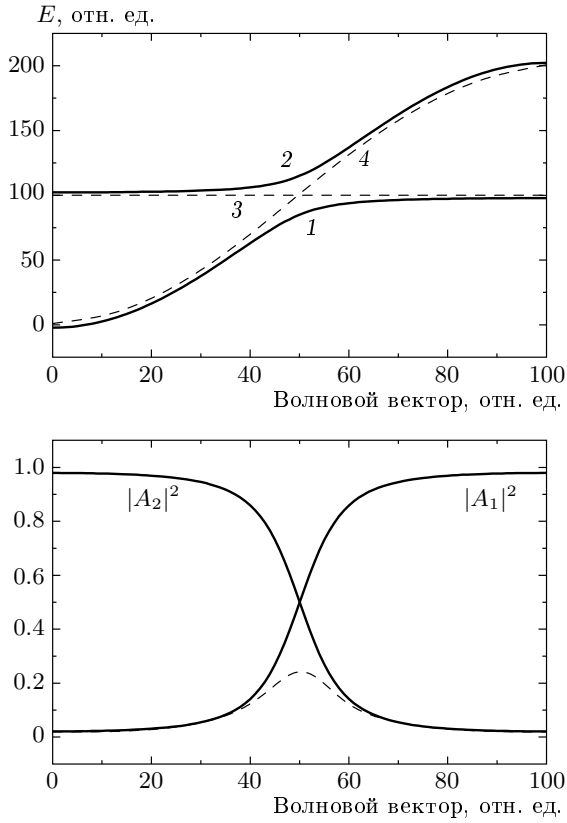
$J_0$  — обменный интеграл,  $\mathbf{S}_i$  — спин иона матрицы, а взаимодействие предполагается контактным. Вследствие взаимодействия (7) спин примесного иона поляризует ионы матрицы и наводит магнитный момент, зависящий от расстояния до примеси. Согласно Коренблиту и Шендеру [9], плотность момента в поляризованной матрице

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{S}_0 \frac{2\Omega_0 J}{g_e \mu_B} \int \chi(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}. \quad (8)$$

Здесь  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки кристалла,  $J$  имеет тот же смысл, что и  $J_0$  выше (Коренбит и Шендер рассматривали примесь в парамагнитном металле),  $g_e$  —  $g$ -фактор  $d$ -электронов матрицы,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\chi(\mathbf{q})$  — компонента Фурье магнитной восприимчивости, вычисленной с учетом пространственной дисперсии,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор.

Для описания свойств полупроводника с флуктуирующей валентностью воспользуемся тем обстоятельством, что в задаче о построении основного состояния такого материала имеются различные масштабы энергий взаимодействия [10]: в низшем приближении достаточно рассмотреть образование узкой щели в спектре полупроводника за счет гибридизации  $p$  (или  $d$ )-зон с  $f5$ -уровнем, положение которого выбирается в приближении самосогласованного поля; более тонкие многочастичные эффекты, приводящие к появлению в щели связанных состояний и возникновению квантовых биений между  $f6$ - и  $f5d$ -синглетами, разворачиваются при учете существенно более слабых взаимодействий.

(Следует заметить, что низшее приближение модели Кикоина–Керноу, заключающееся в гибридизации  $f$ - и  $p(d)$ -состояний с образованием узкой энергетической щели, подтверждается численными расчетами энергетического спектра  $\text{SmB}_6$ ,



**Рис. 7.** Законы дисперсии для гибридных зон (1 и 2) в модели полупроводника с флуктуирующей валентностью (верхняя часть рисунка). Несмешанные  $f$ - и  $p$ -зоны обозначены цифрами 3 и 4. В нижней части рисунка множители  $|A_{1,2}(\mathbf{k})|^2$  описывают вклады состояний  $4f$  в верхнюю и нижнюю гибридные зоны. Штриховая кривая описывает произведение  $|A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k})|^2$

выполненными Антоновым и сотрудниками [11] в LSDA+U-приближении.)

Зонная структура полупроводника с флуктуирующей валентностью в приближении самосогласованного поля согласно модели Кикоина – Керноу показана на рис. 7. В результате гибридизации получаем новые зоны преимущественно типа  $p$ -состояний (зона 1) и типа  $f$ -состояний (зона 2) при низких значениях волнового вектора и преимущественно типа  $f$ -состояний (зона 1) и типа  $p$ -состояний (зона 2) при более высоких значениях волнового вектора:

$$E_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [E_f + E(\mathbf{k})] \mp \frac{1}{2} \sqrt{[E_f + E(\mathbf{k})]^2 + 4|V(\mathbf{k})|^2}, \quad (9)$$

где  $E(\mathbf{k})$  и  $E_f$  — энергии негибридизованных зон,

а  $V(\mathbf{k})$  — перемешивающее взаимодействие, которое мы предполагаем не зависящим от  $\mathbf{k}$ . Ширина прямой щели  $\Delta$  равна  $2V$ ;

$$|A_{1,2}(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 \mp [E_f - E(\mathbf{k})] / \sqrt{[E_f - E(\mathbf{k})]^2 + 4V^2} \right\} \quad (10)$$

— квадраты обычно вводимых коэффициентов Боголюбова  $v_{\mathbf{k}}$  и  $u_{\mathbf{k}}$ .

В рамках такого подхода можно воспользоваться выражением для магнитной восприимчивости полупроводника в приближении хаотических фаз (RPA) [12]:

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - J(\mathbf{q})\chi_0(\mathbf{q})}, \quad (11)$$

где

$$J(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{|V(\mathbf{k})|^2}{E_f} \right)^2 \times \times \frac{n_1(\mathbf{k}) - n_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_1(\mathbf{k})} |A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2, \quad (12)$$

$$\chi_0(\mathbf{q}) = g^2 \mu_B^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_1(\mathbf{k}) - n_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_1(\mathbf{k})} \times \times |A_2(\mathbf{k})|^2 |A_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2. \quad (13)$$

В формулах (12) и (13)  $n_1(\mathbf{k})$  и  $n_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})$  — числа заполнения первой и второй гибридных зон.

Каноническое преобразование Шриффера – Вольфа устанавливает связь между матричным элементом, перемешивающим зоны, и эффективным обменным интегралом, который мы будем предполагать не зависящим от  $\mathbf{k}$ :

$$J = \frac{|V(\mathbf{k})|^2}{E_f}. \quad (14)$$

Пользуясь этим обозначением вместо формулы (11), приходим к выражению, аналогичному полученному Дониахом [13],

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0^{ff}(\mathbf{q})}{1 - J\chi_0^{cc}(\mathbf{q})\chi_0^{ff}(\mathbf{q})}, \quad (15)$$

где главный вклад в магнитную восприимчивость  $\chi_0(\mathbf{q})$  определяется  $f$ -образными вкладами гибридных зонных состояний.

Поскольку при низких температурах верхняя зона пустая, а нижняя полностью заполнена, можно написать

$$\chi_0(\mathbf{q}) = 2g^2 \mu_B^2 V \int_0^{k_m} \frac{|A_2(\mathbf{k})|^2 |A_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2}{E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_1(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (16)$$

Интегрирование проводится по фазовому объему зоны Бриллюэна,  $k_m = \pi/a_0$ , где  $a_0$  — постоянная решетки.

Магнитная восприимчивость (16) приводит к взаимодействию примесного иона с матрицей, подобному взаимодействию РККИ в металлах, но в данном случае все переходы являются не реальными, а виртуальными из-за наличия в энергетическом спектре системы щели (ср. [14]). Взаимодействие типа РККИ соответствует большим переданным импульсам  $\mathbf{q}$ . Однако, как можно видеть из структуры уравнения (16), для малых  $\mathbf{q}$  существует и другой тип взаимодействия (см. [9]). Проанализируем выражение (16) для малых переданных волновых векторов:

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{q}) &= 2g^2 \mu_B^2 V \int_0^{k_m} \frac{|A_2(\mathbf{k})|^2 |A_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2}{E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_1(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \approx \\ &\approx \frac{g^2 \mu_B^2 V}{\pi^2} \int_0^{k_m} \frac{k^2 dk}{E_2(k) - E_1(k)} |A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k})|^2 - \\ &- q^2 g^2 \mu_B^2 V \int_0^{k_m} \frac{\left(\frac{d^2 E_2(k)}{dk^2}\right) k^2 dk}{[E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k})]^2} |A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k})|^2 - \\ &- q^2 g^2 \mu_B^2 V \int_0^{k_m} \frac{\left(\frac{d^2 |A_1(\mathbf{k})|^2}{dk^2}\right) |A_2(\mathbf{k})|^2 k^2 dk}{[E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k})]^2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Хотя мы предположили для простоты сферическую симметрию как верхней, так и нижней зоны, исчезновение линейного члена по  $\mathbf{q}$  (вытекающего из интегрирования по  $\vartheta$ ) является совершенно общим результатом, следующим из кубической симметрии кристалла с центром инверсии (исследуем здесь парамагнитное состояние матрицы). В случае квадратичной дисперсии  $p$ -зоны вторая производная, входящая во второй интеграл, есть обратная эффективная масса, и второй член по порядку величины равен

$$\frac{1}{m^* \Delta} \chi_0,$$

где  $\Delta$  — наименьшее значение прямой щели между верхней и нижней зонами (в более общем случае эффективная масса должна принимать значение, соответствующее положению  $\Delta$ , так как именно эта энергетическая щель дает главный вклад во второй интеграл). Можно показать, что второй и третий интегралы в уравнении (17) существенно положительны при принятом определении знаков («минус» перед каждым из них). По аналогии с уравнением (11)

можно разложить уравнение (10) в ряд для малых  $\mathbf{q}$ :

$$\begin{aligned} J(\mathbf{q}) &= \frac{J^2 V}{N} \int_0^{k_m} \frac{d\mathbf{k}}{E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_1(\mathbf{k})} \times \\ &\times |A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})|^2 \approx \\ &\approx \frac{J^2 V}{N} \int_0^{k_m} \frac{k^2 dk}{E_2(k) - E_1(k)} |A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k})|^2 - \\ &- q^2 \frac{J^2 V}{N} \int_0^{k_m} \frac{\left(\frac{d^2 E_2(k)}{dk^2}\right) k^2 dk}{[E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k})]^2} |A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k})|^2 - \\ &- q^2 \frac{J^2 V}{N} \int_0^{k_m} \frac{\left(\frac{d^2 |A_2(\mathbf{k})|^2}{dk^2}\right) |A_1(\mathbf{k})|^2 k^2 dk}{[E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k})]^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Произведение

$$|A_1(\mathbf{k})|^2 |A_2(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{4} \frac{V^2}{(E_f - E(\mathbf{k}))^2 + 4V^2} \quad (19)$$

представляет собой  $\delta$ -образную функцию при значении  $\mathbf{k}_g$ , определяемом условием  $E(\mathbf{k}_g) = E_f$ . Поэтому справедлива оценка

$$\chi(0) = g\mu \frac{D(E_f)V}{\Delta} \approx g\mu D(E_f), \quad (20)$$

где  $D(E)$  — плотность состояний неперенормированной  $p$ -зоны. Мы не будем здесь вычислять в явном виде  $J(0)$  и коэффициент при  $q^2$  в знаменателе уравнения (11). Совершенно очевидно, однако, что можно теперь получить результат в форме, приводимой Коренблитом и Шендером [9],

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(0)}{1 - J(0)\chi(0) + a_1^2 q^2}, \quad (21)$$

где  $a_1 \sim k_g = (m^* \Delta)^{1/2} < k_m$ . Второй член в знаменателе соответствует ферми-жидкостной поправке, определенной в приближении хаотических фаз RPA [12]. Фурье-преобразование даст

$$\chi(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} = X \frac{R}{r} \exp\left(-\frac{r}{R}\right). \quad (22)$$

Этот результат совпадает по форме с результатом, получаемым для парамагнитных металлов, которые ответственны за косвенный обмен примесей в Pd или Au [9]. Заметим, что характерный радиус непрямого взаимодействия может быть значительно больше, чем постоянная решетки  $a_0$ :

$$R \sim \frac{1}{k_g \sqrt{1 - J(0)\chi(0)}} \gg a_0. \quad (23)$$



(В работе [9] было показано, что экспоненциально убывающий потенциал преобладает над взаимодействием типа РККИ в том случае, когда матрица находится в состоянии, близком к возникновению магнетизма Стонера, т. е. когда  $1 - J(0)\chi(0) \ll 1$ .)

(Следует отметить, что недавно гренобльской группой было показано [15, 16], что при всестороннем давлении более 7 ГПа щель в энергетическом спектре  $\text{SmB}_6$  схлопывается и материал переходит в магнитно-упорядоченное состояние. Это означает, что матрица  $\text{SmB}_6$  действительно находится в состоянии, способствующем возникновению стонеровского магнетизма.)

Получаем выражение для плотности магнитного момента

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = g\mu\mathbf{S}_0 \frac{\Omega_0 J_0 D(E_f)}{4\pi a^2 R} \frac{R}{r} \exp\left(-\frac{r}{R}\right), \quad (24)$$

которое следует сравнить с результатом Коренблита и Шендера [9]

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = g\mu\mathbf{S}_0 \frac{\Omega_0 J N(\varepsilon_f)}{R} \frac{R}{r} \exp\left(-\frac{r}{R}\right). \quad (25)$$

Потенциал косвенного обмена оказывается равным

$$V(r) = \frac{4J_0^2}{g^2\mu_B^2} \chi(r) \equiv U_0 \frac{R}{r} \exp\left(-\frac{r}{R}\right), \quad (26)$$

а температура Кюри [9]

$$T_C = U_C \left(\frac{R}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{r_0}{R}\right), \quad (27)$$

где  $U_C \approx U_0 S^2$ ,  $r_0 = 0.87/n^{1/3}$ ,  $S$  — спин взаимодействующих ионов.

В узкощелевом полупроводнике при температурах ниже температуры, соответствующей энергии щели, главный вклад в магнитную восприимчивость дается большим ванфлековским членом, который отражает поляризацию флуктуирующих ионов. Энергия косвенного взаимодействия примесных ионов увеличивается с ростом магнитной восприимчивости, и совершенно естественным представляется то обстоятельство, что ферромагнитное упорядочение примесей железа происходит в области максимума магнитной восприимчивости. Косвенный обмен примесных ионов происходит благодаря поляризации матрицы из полупроводника с флуктуирующей валентностью.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим температурную зависимость спонтанного намагничивания, следующую из теории неупорядоченных ферромагнетиков. Согласно Коренблиту и

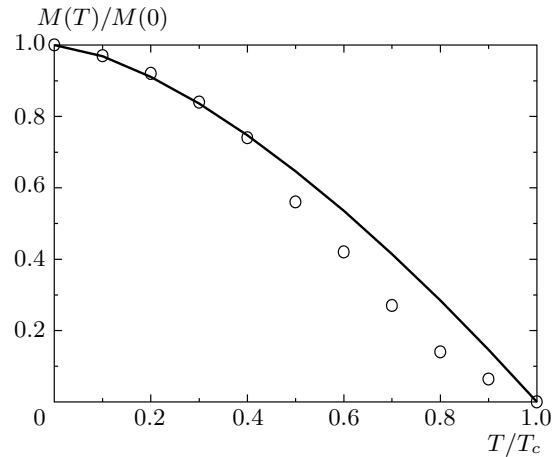


Рис. 8. Сравнение постулированной температурной зависимости спонтанного намагничивания (сплошная кривая) с зависимостью, рассчитанной в детальной теории неупорядоченных ферромагнетиков Коренблитом и Шендером (точки) [9]

Шендеру [9, с. 256], она описывается функцией, существенно зависящей от параметра  $v_R = (4/3)\pi n R^3$  ( $n$  — концентрация ионов примеси (железа),  $R$  — характерный радиус косвенного взаимодействия ионов железа). Данные рис. 8 показывают, что результаты расчетов Коренблита и Шендера для  $v_R = 5 \cdot 10^{-3}$ , заимствованные из их рис. 8 [9] хорошо аппроксимируются нашей формулой (4). Именно этот результат оправдывает наш метод расчета положений линий ЭПР при температурах ниже температуры Кюри. Наши оценки показывают, что при таком значении  $v_R$  и концентрации  $n \approx 1$  ат. % (т. е.  $1.42 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) радиус взаимодействия должен быть  $R \sim 16.7 \text{ \AA}$ , что гораздо больше, чем в сплавах  $\text{Pd}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn})$ , где  $R \sim 3\text{--}5 \text{ \AA}$  [9]. Если мы попытаемся оценить константу взаимодействия  $U_0$  из величины температуры Кюри по формуле (27), то получим исключительно высокое значение  $U_0 \approx 5.1 \cdot 10^4 \text{ К}$  (что следует сравнивать с величиной 800 К для  $\text{PdFe}$  ( $R \approx 2 \text{ \AA}$ )). Следует отметить, что оценка (20) не предсказывает такого большого различия в величине энергии косвенного обмена  $U_0$  между полупроводником с флуктуирующей валентностью и металлом (палладием). Однако, если мы обратимся к более грубым оценкам магнитной восприимчивости по формуле

$$\chi_{VV} = \frac{\mu_B^2 n}{\Delta}, \quad (28)$$

которая описывает ванфлековский парамагнетизм узкощелевого полупроводника, и формуле

$$\chi_P = \frac{\mu_B^2 n}{\varepsilon_F}, \quad (29)$$

которая описывает парамагнетизм Паули металла, то получим оценку

$$\frac{\chi_P}{\chi_{VV}} \sim \frac{\Delta}{\varepsilon_F}, \quad (30)$$

где щель в спектре полупроводника с флуктуирующей валентностью порядка миллиэлектронвольт, тогда как энергия Ферми металла порядка электронвольт.

Такая оценка частично разъясняет причины различия энергии  $U_0$  для полупроводника с переменной валентностью и парамагнитного металла. Мы полагаем, что источником такого различия является очень высокая магнитная восприимчивость полупроводника с флуктуирующей валентностью, отражающая аномально высокую плотность состояний в узкой  $f$ -зоне ионов самария. Таким образом, матрица, состоящая из ионов с флуктуирующей валентностью, резко усиливает косвенное взаимодействие ионов примеси (железа) и приводит к высокому значению температуры Кюри.

Авторы данной работы наблюдали ранее при гелиевых температурах ферромагнитное упорядочение собственных дефектов со стабильной валентностью  $\text{Yb}^{3+}$  при концентрации всего около 0.3 ат. % в полупроводнике с флуктуирующей валентностью  $\text{YbV}_{12}$  [17]. Механизм этого упорядочения не был понят в момент опубликования той работы. Мы полагаем теперь, что это явление также вызвано косвенным обменом (а также дипольным взаимодействием), рассмотренным выше.

## 5. ВЫВОДЫ

Мы наблюдали ферромагнитное упорядочение ионов железа, внедренных в качестве примесей в узкощелевой полупроводник  $\text{SmV}_6$ , с необычно высокой температурой Кюри, около 100 К, при концентрации всего 1 ат. % Fe. Этот результат можно объяснить влиянием матрицы гексаборида самария, состоящей из ионов с флуктуирующей валентностью. Ферромагнитное упорядочение ионов железа происходит благодаря их косвенному взаимодействию, передаваемому поляризацией электронных оболочек ионов матрицы, окружающих ионы железа, причем состояние флуктуирующей валентности оказывается благоприятным для возникновения такой поляризации вследствие высокой плотности  $f$ -состояний, переносящих косвенное взаимодействие.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 03-02-16382, 03-02-17453,

06-02-16319) и программы Президиума РАН «Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред». Мы благодарим К. А. Кикоина за критические замечания и обсуждение ряда вопросов и, в особенности, за разъяснение причин, по которым модель кондо-полупроводника не годится для описания свойств соединенной самария с флуктуирующей валентностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Fisk, J. L. Sarrao, S. L. Cooper, P. Nyhus, G. S. Boebinger, A. Passner, and P. C. Canfield, *Physica B* **223**, **224**, 409 (1996).
2. T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
3. H. A. Krug von Nidda, M. Heinrich, and A. Loidl, *Relaxation Phenomena*, ed. by W. Haase, S. Wrobel, Springer Verlag, Berlin (2003), p. 112.
4. Т. С. Альтшулер, М. С. Бреслер, Письма в ЖЭТФ **78**, 865 (2003).
5. G. W. Ludwig and H. N. Woodbury, *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, Vol. 13, p. 223, Academic Press, New York (1962).
6. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов*, Мир, Москва (1973).
7. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1995).
9. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, УФН **126**, 233 (1978).
10. S. Curnoe and K. A. Kikoin, *Phys. Rev. B* **61**, 15714 (2000).
11. V. N. Antonov, B. N. Harmoon, and A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B* **66**, 165209 (2002).
12. R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Verlag, Berlin (1983), § 4.2.2.
13. S. Doniach, *Phys. Rev. B* **35**, 1814 (1987).
14. P. Riseborough, *Phys. Rev. B* **68**, 235213 (2003); *Phys. Rev. B* **45**, 13984 (1992).
15. A. Barla, J. Derr, J.-P. Sanchez et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 166401 (2005).
16. A. Barla, J.-P. Sanchez, J. Derr et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S837 (2005).
17. T. S. Altshuler, Yu. V. Goryunov, M. S. Bresler, F. Iga, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **68**, 014425 (2003).