Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 11, с. 730 – 735

Обнаружение ферромагнитных свойств Si:P в области фазового перехода изолятор-металл

А. И. Вейнгер[+], *А. Г. Забродский*[+], *Э. Лахдеранта*[*1)], *П. В. Семенихин*[+2)]

[+]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия*

[*]*Lappeenranta-Lahti University of Technology, 53850 Lappeenranta, Finland*

Поступила в редакцию 17 апреля 2022 г.
После переработки 27 апреля 2022 г.
Принята к публикации 27 апреля 2022 г.

Обнаружены и исследованы ферромагннитные свойства Si:P в области концентрационного фазового перехода изолятор–металл при гелиевых температурах. Для определения спиновой составляющей намагниченности из измеренных СКВИДом значений полной намагниченности образцов вычитался линейный по полю диамагнитный вклад. Спиновая намагниченность обладает характерными для ферромагнетика сильной нелинейностью с насыщением в полях порядка нескольких кЭ, а также петлей гистерезиса. Способность к намагничиванию резко убывает при смещении вглубь изоляторной стороны фазового перехода. Она, однако, сильно возрастает при близкой к половинной степени компенсации Si:P акцепторными примесями. Результаты свидетельствуют о том, что в Si:P в области перехода изолятор-металл при низких температурах триплетное состояние для части пар обменно-связанных спинов (ферромагнитная фаза) оказывается энергетически более выгодным чем синглетное (антиферромагнитная фаза), чему, в значительной степени, способствует умеренная компенсация.

DOI: 10.31857/S123456782211009X, EDN: imdqth

Введение. Основной вклад в магнитную восприимчивость легированного немагнитными мелкими (водородоподобными) примесями полупроводника обычно вносит диамагнитная восприимчивость решетки [1]. Однако, при значительных уровнях легирования на ее фоне начинает проявляться магнитная восприимчивость примесей с парамагнитной (спиновой) χ_s и диамагнитной составляющими. (Диамагнитную примесную восприимчивость удалось измерить сравнительно недавно при достаточно высоких степенях поляризуемости локализованных на примесях электронных волновых функций вблизи концентрационного фазового перехода изолятор-металл (ИМ) [2].) В настоящей работе нас будет интересовать первая из них, которая, например, проявляется в электронном спиновом резонансе (ЭСР), парамагнетизме Кюри и Паули, а также в законе Кюри–Вейсса при переходе от парамагнетизма к ферро- или антиферромагнетизму.

Уже на ранней стадии изучения магнитных свойств такого классического полупроводника, как n-Si, было экспериментально установлено, что при достаточно высоких уровнях легирования – вблизи концентрационного фазового перехода ИМ, наблюдаются отклонения от закона Кюри [1, 3]. Как было показано теоретически, эти отклонения определяются обменным взаимодействием локализованных спинов [4]. В результате, при низких температурах спины носителей заряда (электронов или дырок) на близких нейтральных примесях ориентируются антипараллельно, подобно тому, как это происходит при образовании молекулы водорода. Возникает антиферромагнитная (АФМ) фаза спинового стекла, в которой концентрация спинов, определяющая амплитуду сигнала ЭСР, оказывается заметно меньше концентрации электронов (нейтральных примесей), измеренной, например, из эффекта Холла, а спиновая восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса с отрицательной температурой Вейсса. Подобное поведение наблюдалось в различных легированных водородоподобными примесями полупроводниках n-типа, где работает техника ЭСР: n-Si:P [5], n-Ge:As [6] и даже n-SiC:N [7–9], в котором примеси азота уже заметно отличаются от водородоподобных.

Однако, в отличие от молекулы водорода, спинам ближайших нейтральных доноров не запрещено при определенных условиях объединяться также и в пары с параллельно ориентированными спинами, образуя ферромагнитную (ФМ) фазу спинового стекла [10, 11]. Другими словами, для обменно-связанных в пары спинов, наряду с синглетным состоянием АФМ

1) E. Lahderanta.
2) e-mail: psemenikhin@mail.ioffe.ru

фазы, в принципе, возможно и триплетное состояние ФМ фазы. Косвенное подтверждение этого впервые было получено при изучении особенностей низкотемпературной теплоемкости Si [12], которые были объяснены на основе локального ФМ упорядочения примесных спинов [13, 14]. Позднее, из обнаружения явления низкотемпературного гистерезиса прыжкового магнетосопротивления умеренно компенсированного дырочного Ge:Ga был сделан вывод о проявлении в нем ФМ свойств вблизи перехода ИМ при температурах ниже 1 К [15]. Предпринятая попытка измерить кривую намагничивания этого материала с помощью СКВИД-магнитометра не увенчалась успехом [2], по-видимому, из-за недостатка чувствительности прибора, поскольку критическая для перехода ИМ в Ge:Ga концентрация Ga невелика и составляет $\sim 10^{17}\,\text{см}^{-3}$.

Изучение с помощью ЭСР парамагнитной восприимчивости электронного Ge:As, компенсированного введением с помощью нейтронной трансмутации акцепторных примесей Ga [16], показало изменение знака температуры Вейсса с отрицательного на положительный при гелиевых температурах, что позволило предположить изменение характера упорядочения части спаренных примесных спинов с антипараллельного на параллельный и важную роль в этом компенсирующих примесей. Эти предположения были подкреплены качественной моделью [17], предсказывающей увеличение вероятности образования обменно-связанных в пары спинов в триплетном состоянии вследствие эффекта кулоновской блокады донорных состояний, ближайших к компенсирующим (заряженным) акцепторам. Это свойство компенсации было подтверждено расчетом кюри-вейссовского поведения спиновой восприимчивости на основе модели Гайтлера–Лондона [18], который продемонстрировал трансформацию локального АФМ упорядочения в ФМ, а затем переход к парамагнетизму Кюри в Ge:As с ростом степени компенсации. Однако, как показано в [16], на опыте сложно отделить кюри-вейссовское поведение от проявления парамагнетизма Паули вблизи перехода ИМ.

Таким образом, нужны более веские экспериментальные основания, чтобы утверждать, что легированный до близости к фазовому переходу ИМ немагнитными водородоподобными примесями полупроводник, действительно, является одним из объектов для развернувшегося в мире поиска так называемого "d0"-магнетизма (см., например, [19, 20]). Электронный кремний, в котором из-за заметно меньшего боровского радиуса электрона на мелком доноре критическая для перехода ИМ концентрация доноров примерно в 10 раз больше, чем в Ge, представлялся более перспективным материалом для прямых измерений намагниченности с помощью СКВИД-магнитометра. Исходя из опыта предшествующих исследований Ge, следовало также позаботиться о решении задачи выращивания умеренно компенсированного Si с необходимым уровнем легирования.

Целью работы являлось обнаружение и исследование характерного для ферромагнетизма поведения низкотемпературной спиновой намагниченности в близких к концентрационному фазовому переходу ИМ объемных образцах Si:P, а также выяснение влияния на это поведение близости к точке перехода ИМ и степени компенсации материала. (Об обнаружении ФМ включений 2D электронном газе в кремниевых структурах см., например, [21].)

Образцы и измерения. Напомним, что критическая для перехода ИМ в некомпенсированном Si:P электронная концентрация $n_c = 3.7 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$ [22]. Как было установлено на Ge [23], а потом и на Si [24], при умеренных компенсациях ее величина практически не меняется. Это дает представление об уровнях легирования Si:P основной (фосфор) и компенсирующей примесями, которые бы соответствовали нахождению на изоляторной стороне перехода ИМ недалеко от критической точки.

Эксперименты проводились на образцах, вырезанных из трех разных слитков n-Si:P, которые отличались концентрациями доноров фосфора N_P, компенсирующих акцепторных примесей бора N_B и, соответственно, степенью компенсации $K = N_B/N_P$: 1) $N_P = 3.0 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$, $K = 0.5$; 2) $N_P = 3.3 \times \times 10^{18}\,\text{см}^{-3}$, $K = 0$; 3) $N_P = 1.3 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$, $K = 0$. Основные параметры образцов сведены в табл. 1. Слиток 1 Si:P, компенсированный на 50 % бором, был специально выращен для целей настоящего исследования в Leibniz Institute for Crystal Growth (Berlin, Germany). Измерения намагниченности M (магнитного момента) проводились в области гелиевых температур с использованием СКВИД магнитометра MPMS XL.

Результаты измерений и их анализ. На рисунке 1a показана зависимость измеренного магнитного момента $M(H)$ от приложенного внешнего поля для образца 1 с концентрацией фосфора $N_P = 3.0 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$ и степенью компенсации $K = 0.5$ при температуре $T = 5\,\text{К}$. Зависимость $M(H)$ является суперпозицией линейной от поля (решеточной и примесной) диамагнитной составляющей намагниченности $M_{\text{dia}}(H)$ и нелинейной намагниченности примесных спинов $M_s(H)$. Из рисунка 1a видно, что при до-

Таблица 1. Параметры образцов

Параметр	Номер образца		
	1	2	3
Концентрация электронов n, 10^{18} см$^{-3}$	~ 1.5	3.3	1.3
Концентрация фосфора N_P, 10^{18} см$^{-3}$	3.0	3.3	1.3
Степень компенсации K	~ 0.5	~ 0	~ 0
Сопротивление R, мОм $\cdot$ см при 300 К	30	12.5	25
Близость к точке перехода ИМ n_c: $(n_c - n)/n_c$	0.59	0,11	0.65
Намагниченность насыщения, M_{sat}, 10^{-4} emu/см^3	14	6, 5	0.75
Парамагнитная восприимчивость $\chi_s(0) = dM/dH$, 10^{-7}	10	5	0.3–0.5
Остаточная намагниченность M_r, 10^{-4} emu/см^3	2.8	< 1	–
Коэрцитивная сила, H_c кЭ	0.3	< 0.2	–

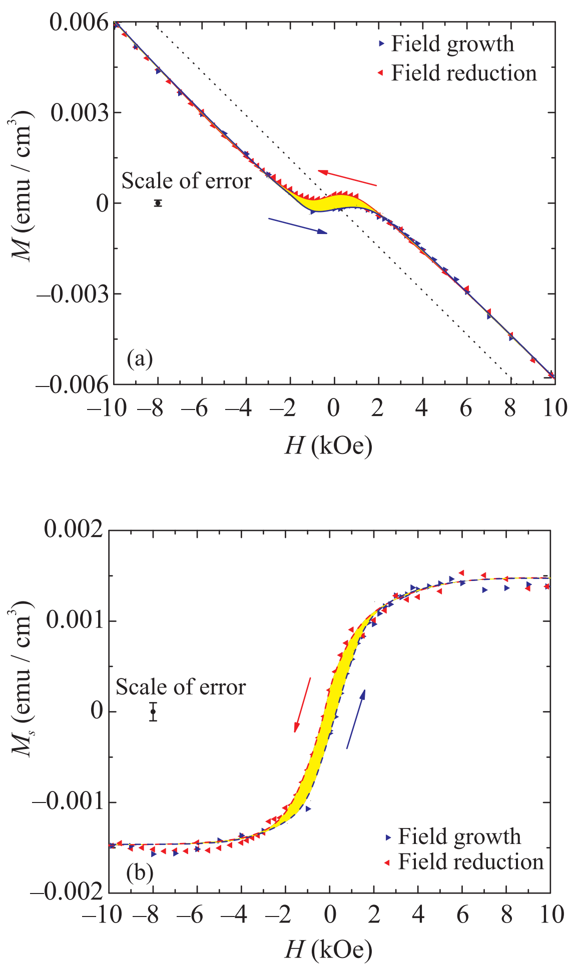

Рис. 1. (Цветной онлайн) Полевая зависимость полной (a) и спиновой (b) намагниченности образца 1 Si:P с концентрацией $N_P = 3.0 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ и степенью компенсации $K = 0.5$ при $T = 5$ К. Пунктир на рис. 1a изображает линейный ход диамагнитной составляющей M_{dia}. На рис. 1b штрихами показаны кривые намагничивания, стрелками – направление изменения поля

статочно сильных полях $|H| > 6$ кЭ результирующая зависимость $M(H)$ является практически линейной, угловой коэффициент которой равен его значению для $M_{\text{dia}}(H)$. Для восстановления хода $M_{\text{dia}}(H)$ следует провети через начало координат на рис. 1a прямую, параллельную высокополевым ветвям $M(H)$. Искомое поведение примесной спиновой составляющей магнитного момента $M_s(H)$, определяемое разностью $M(H)$ и $M_{\text{dia}}(H)$, показано на рис. 1b.

Зависимость $M_s(H)$ представляет собой типичную кривую намагничивания слабо ФМ материала [1] с сильно нелинейной магнитной восприимчивостью $\chi_s(H) = dM/dH$ и петлей гистерезиса, наблюдаемой при перемагничивании образца (направление изменения поля на рис. 1 показано стрелками). Максимальная величина магнитной восприимчивости в пределе слабого поля составляет $\chi_s(0) = 10^{-6}$. В полях $|H| \gtrsim 1$ кЭ начинает проявляться эффект насыщения намагниченности M_s, которому соответствует быстрое уменьшение величины $\chi_s(H)$ с полем. При $|H| \geq 6$ кЭ практически достигается спиновая намагниченность насыщения $M_{s,\text{sat}} = 1.4 \cdot 10^{-3}$ emu/см^3. Величины $\chi_s(0)$ и $M_{s,\text{sat}}$ являются характеристиками намагничивания и представлены в табл. 1. Петля гистерезиса характеризуется величиной остаточной намагниченности $M_r = 2.8 \cdot 10^{-4}$ emu/см^3 и значением коэрцитивной силы $H_c = 300$ Э.

Обратимся к результатам исследования образца 2, близкого по уровню легирования к образцу 1, но, в отличие от него, некомпенсированного. Полевые зависимости его полной M и спиновой M_s намагниченности при $T = 3$ К показаны на рис. 2a и b.

Качественно полевые зависимости намагниченности для образца 2 похожи на соответствующие зависимости для образца 1. Однако, несмотря на то, что спиновая плотность в образце 2 вдвое выше, чем в образце 1, проявление его намагниченности (по величинам $\chi_s(0)$ и $M_{s,\text{sat}}$) примерно вдвое слабее, чем у компенсированного образца 1. На фоне разброса экспериментальных точек у образца 2 можно

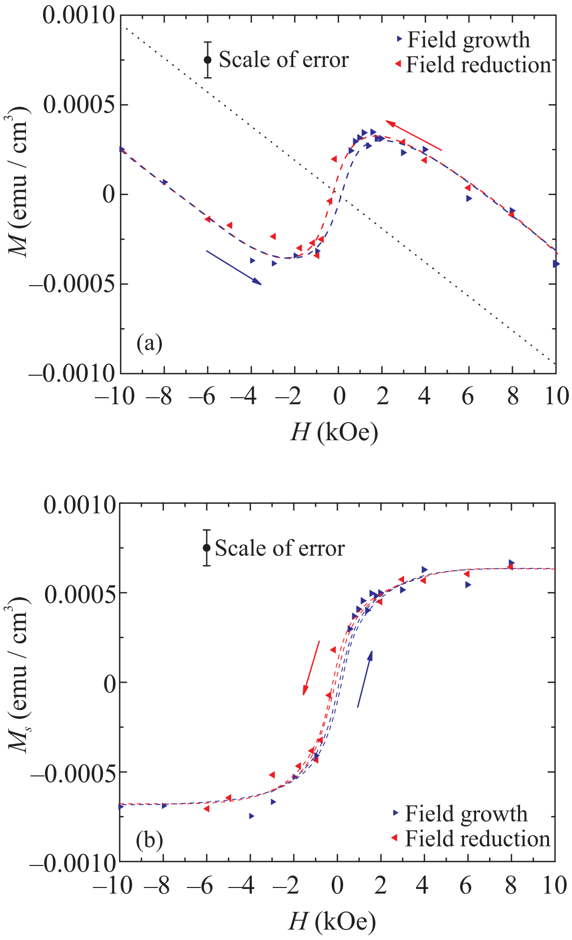

Рис. 2. (Цветной онлайн) Полевая зависимость полной (a) и спиновой (b) намагниченности некомпенсированного образца 2 Si:P с концентрацией $N_P = 3.3{\cdot}10^{18}$ см$^{-3}$ при $T = 3$ K. Пунктир на рис. 2,a изображает линейный ход $M_{\rm dia}$. На рисунке 2b штрихами показан возможный ход кривых намагничивания, стрелками – направление изменения поля

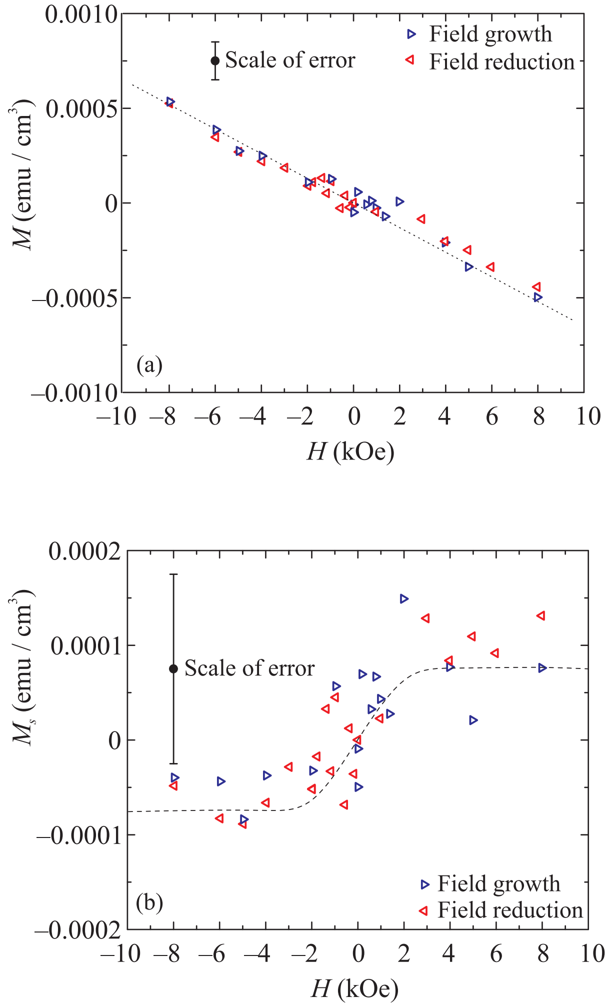

Рис. 3. (Цветной онлайн) Полевая зависимость полной (a) и спиновой (b) намагниченности некомпенсированного образца 3 Si:P с концентрацией фосфора $N_P = 1.3 \times 10^{18}$ см$^{-3}$ при $T = 3$ K. Пунктиром на рис. 3a показан линейный ход $M_{\rm dia}$. Штрихи на рис. 3b – кривая намагничивания

лишь оценить параметры петли гистрезиса сверху: $M_r < 10^{-4}$ emu/cм^3 и $H_c < 200$ Э.

Для ответа на вопрос о влиянии на эффекты намагничивания близости к критической точке фазового перехода ИМ были выполнены измерения на некомпенсированном образце 3 с уровнем легирования фосфором в 2.5 раза ниже, чем у образца 2. Полевые зависимости полной и спиновой намагниченности для образца 3 показаны на рис. 3a и b. Величина его спиновой намагниченности M_s оказалась весьма малой и практически неразличимой на фоне полной намагниченности M образца на рис. 3a даже при предельном для наших измерений уровне разрешения.

Чтобы попытаться все же выявить ход кривой намагничивания, по аналогии с образцами 1 и 2, из полной намагниченности M вычтем диамагнитный вклад $M_{\rm dia}$ и перейдем к анализу поведения спиновой намагниченности M_s. Эта дифференциальная процедура позволяет на фоне большой погрешности измерений на рис. 3b, тем не менее, достаточно отчетливо проследить общий ход кривой намагничивания и грубо оценить ее характеристики (см. табл. 1). Значения $\chi_s(0)$ и $M_{\rm sat}$ у образца 3 оказываются примерно в 7 раз меньше, чем у образца 2. Таким образом, имеет место резкое ослабление спиновой намагниченности некомпенсированного Si:P при уменьшении уровня легирования фосфором и удалении от точки перехода ИМ в сторону изолятора.

Обсуждение результатов. При работе со слабыми сигналами на пределе разрешения СКВИД-магнитометра есть опасность того, что источником эффекта является микроскопическое количество попавшей в него ФМ "грязи" [25–27]. В этой связи заметим, что в то время, как с образцом 3 мы работали на пределе разрешения СКВИД – магнитометра, для образца 2 и, тем более, для образца 1 сигналы были многократно сильнее. Динамический диапазон изменения магнитной восприимчивости в слабых полях и намагниченности насыщения для образцов 1–3 составил более порядка величины, что не позволяет списать наблюдаемые проявления ферромагнетизма на "грязь".

Оценим концентрацию спинов мелких примесей n_{fm}, обеспечивающую наблюдаемую намагниченность насыщения M_{sat}. Для близкого к переходу ИМ компенсированного образца 1 с наиболее сильным проявлением ФМ свойств в предположении, что все спины сориентированы по полю, получаем: $n_{fm} = M_{\text{sat}}/\beta = 2\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, где $\beta = 9.27\cdot 10^{-21}$ эрг/Гс – магнетон Бора. Полученная величина n_{fm} составляет примерно 14 % от концентрации электронов (нейтральных доноров), что представляется вполне реалистичным. В близком к переходу ИМ, но некомпенсированном образце 2, она составляет 2 %, а в сдвинутом от перехода ИМ в глубь изоляторной стороны некомпенсированном образце 2 – порядка 1 %

Итак, пример Si:P показывает способность полупроводника, легированного мелкими водородоподобными примесями до близости к концентрационному фазовому переходу ИМ, к сильно нелинейному намагничиванию, характерному для слабого ферромагнетизма. Это означает, что в спиновом стекле, наряду с синглетным (АФМ) состоянием части обменно-связанных в пары спинов, другая их часть находится в триплетном (ФМ) состоянии. Кроме этого, оказавшиеся статистически уединенными (не связанными в пары) спины представляют собой изолированные парамагнитные центры. Таким образом, изучаемая спиновая система Si:P вблизи перехода ИМ оказывается трехфазной. Для отождествления сильно нелинейного поведения намагниченности именно с триплетными состояниями обменно-связанных пар, важно, что две других фазы (АФМ и парамагнитная) обладают существенно более слабой полевой зависимостью намагниченности, которой можно с хорошей точностью пренебречь.

Налицо также способность умеренных концентраций компенсирующих примесей в Si:P (отрицательно заряженных в материале n-типа) служить "катализатором" образования ФМ фазы, усиливая в разы эффекты намагничивания. Этот экспериментальный факт согласуется с качественной моделью изменения характера спинового обмена для части пар нейтральных доноров D^0 от АФМ к ФМ под влиянием умеренной компенсации [17]. Он соответствует также результатам прямого расчета поведения уровней энергий триплетного и синглетного состояний для Ge:As в функции компенсации на основе модели Гайтлера–Лондона [18]. Имеет место пересечение этих уровней в области умеренных компенсаций и, таким образом, переход от АФМ к ФМ фазе, затем – переход к парамагнитной фазе при высоких компенсациях.

Заключение. Поведение низкотемпературной спиновой намагниченности легированного мелкими водородоподобными донорами фосфора Si:P вблизи концентрационного фазового перехода ИМ на его изоляторной стороне представляет собой характерную для слабо ФМ материала кривую намагничивания, которая обусловлена находящимися в триплетном состоянии парами обменно-связанных спинов.

В отсутствие компенсирующих примесей относительная доля триплетной фазы (ФМ образом обменно связанных спинов) невелика, проявления намагниченности достаточно слабы и быстро исчезают при уменьшении уровня легирования и удалении от точки перехода ИМ в глубину изоляторного состояния.

Умеренная (близкая к половинной) компенсация Si:P в разы увеличивает относительную долю ФМ фазы и макроскопические проявления спиновой намагниченности, в частности, позволяет регистрировать эффект гистерезиса.

Авторы выражают благодарность Н. В. Абросимову из Leibniz Institute for Crystal Growth (Berlin, Germany) за изготовление образцов компенсированного кремния, а также Н. А. Поклонскому из Белорусского государственного университета (Минск, Беларусь) за обсуждение результатов.

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, антиферро- и ферримагнетиков*, Наука, М. (1971).
2. А. И. Вейнгер, А. Г. Забродский, Т. Л. Макарова, Т. В. Тиснек, С. И. Голощапов, П. В. Семенихин, ФТП **49**, 1339 (2015).
3. E. Sonder and D. K. Stevens, Phys. Rev. **110**, 1027 (1958).
4. C. Herring, *Exchange Interactions Among Itinerant Electrons*, Academic Press, N.Y.-London (1966).
5. M. A. Paalanen, S. Sachdev, R. N. Bhatt, and A. R. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **37**, 2061 (1986).
6. А. И. Вейнгер, А. Г. Забродский, Т. В. Тиснек, С. И. Голощапов, ФТП **41**, 812 (2007).
7. А. И. Вейнгер, А. Г. Забродский, Т. В. Тиснек, Е. Н. Мохов, ФТП **37**, 874 (2003).

8. B. Song, H. Bao, H. Li, M. Lei, T. Peng, J. Jian, J. Liu, W. Wang, W. Wang, and X. Chen, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1376 (2009).
9. Y. Liu, G. Wang, S. Wang, J. Yang, L. Chen, X. Qin, B. Song, B. Wang, and X. Chen, Phys. Rev. Lett. **106**, 087205 (2011).
10. D. L. Stein, *Scientific American*, Scientific American, a division of Nature America, Spin Glasses, Springer Nature, Berlin (1989), p. 52.
11. Y. Wang, Y. Liu, G. Wang, W. Anwand, C. A. Jenkins, E. Arenholz, F. Munnik, O. D. Gordan, G. Salvan, D. R. T. Zahn, X. Chen, S. Gemming, M. Helm, and S. Zhou, Sci. Rep. **5**, 8999 (2015).
12. A. Kurobe, T. Takemori, and H. Kamimura, Phys. Rev. Lett. **52**, 1457 (1984).
13. H. Kamimura, *Impurity Bands*, in *Crystalline Semiconducting Materials and Devices*, Springer, Berlin (1986), p. 305.
14. M. Lakner and H. V. Lohneysen, Phys. Rev. Lett. **63**, 648 (1989).
15. A. G. Andreev, S. V. Egorov, A. G. Zabrodskii, R. V. Parfen'ev, and A. V. Chernyaev, Fiz. Tekh. Poluprovodn. **34**, 796 (2000).
16. A. I. Veinger, A. G. Zabrodskii, T. L. Makarova, T. V. Tisnek, S. I. Goloshchapov, and P. V. Semenikhin, JETP **116**, 796 (2013).
17. A. G. Zabrodskii, A. I. Veinger, and P. V. Semenikhin, Appl. Magn. Res. **51**, 327 (2020).
18. N. A. Poklonski, A. N. Dzeraviaha, S. A. Vyrko, A. G. Zabrodskii, A. I. Veinger, and P. V. Semenikhin, AIP Adv. **11**, 055016 (2021).
19. K. Yang, R. Wu, L. Shen, Y. P. Feng, Y. Dai, and B. Huang, Phys. Rev. B **81**, 125211 (2010).
20. Y. Wang, C. Liu, and Y. Zhang, J. Semicond. **38**, 033006-1 (2017).
21. N. Teneh, A. Yu. Kuntsevich, V. M. Pudalov, and M. Reznikov, Rev. Lett. **109**, 226403 (1981).
22. T. F. Rosenbaum, K. Andres, G. A. Thomas, and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **46**, 568 (1981).
23. А. Г. Забродский, ФТП **14**, 1492 (1980).
24. U. Thomanshefsky and D. F. Holcomb, Phys. Rev. B **45**, 13356 (1992).
25. M. A. Garsia, E. F. Pinel, J. De la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernández, J. J. Romero, M. S. Martin-Gonzalez, and J. L. Costa-Krämer, J. Appl. Phys. **105**, 013925 (2009).
26. P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, D. Spemann, M. Rothermel, H. Ohldag, N. Garcia, A. Setzer, and T. Butz, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1156 (2010).
27. Y. Wang, Y. Liu, E. Wendler, R. Hubner, W. Anwand, G. Wang, X. Chen, W. Tong, Z. Yang, F. Munnik, G. Bukalis, X. Chen, S. Gemming, M. Helm, and S. Zhou, Phys. Rev. B **92**, 174409 (2015).