

УДК 538.9

Тарасова Татьяна Александровна

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА EuO

В статье представлено исследование свойств монокалькогенида европия, в частности его монооксида (EuO), который представляет собой магнитный полупроводник с уникальным набором физических свойств. Показано, что монооксид европия является удобным и наиболее простым объектом для исследования, как в области магнетизма, так и с точки зрения полупроводниковых свойств. Это стимулирует исследование, моделирование и подбор материалов для компонентов гетероперехода.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, гетероструктура, орбитали, температура Кюри.

Tatyana Tarasova

FEATURES OF MAGNETIC SEMICONDUCTOR EuO

The paper offers a view on an investigation into investigated the properties of Europium monochalcogenides, in particular its monoxide (EuO), which is a magnetic semiconductor with a unique set of physical properties. This carbon monoxide has been shown to be a convenient and easy-to-work-with object for investigation, both in the field of magnetism, and from the viewpoint of semiconductor features. It stimulates research, modeling and selection of materials for the components of the heterojunction.

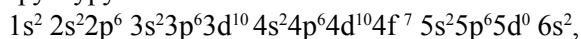
Key words: magnetic semiconductor, heterostructure, orbitals, Curie temperature.

В настоящее время одной из перспективных тенденций в технологии формирования микронных устройств являются нанометрические величины комплектующих элементов. Использование нанометрических структур изменяет физические принципы работы приборов, при этом поведение частиц начинает подчиняться законам квантовой механики, а полупроводниковые гетероструктуры продолжают оставаться центром внимания разработчиков современной электронной техники.

Материалы, вовлекаемые в технологию получения гетероструктур, в своей основе имеют такие элементы, как германий, кремний, галлий, индий и их арсениды, фосфиды и халькогениды. В гетеропереходах $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{-Ge}$ и $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{-Si}$, постоянные решеток германия и кремния отличаются примерно на 4 %, что вызывает появление дислокаций несоответствия, которые сильно снижают подвижность носителей зарядов. Следовательно, выбор материала для компонентов гетероструктур и их исследования чрезвычайно важны и актуальны.

Основной целью данной статьи является исследование монокалькогенидов европия, в частности его монооксида (EuO), который представляет собой магнитный полупроводник с уникальным набором физических свойств. Монооксид европия является удобным и наиболее простым объектом для исследования как в области магнетизма, так и с точки зрения полупроводниковых свойств. Это стимулирует исследование, моделирование и подбор материалов для компонентов гетероперехода.

Электронный остов атома европия состоит из оболочек: s , p , d и f . В первой из них, ближайшей к атомному ядру s -оболочки, содержится два электрона с антиспинами, в p -оболочке – 6 электронов с антиспинами. В s - и p -оболочках электронные спиновые моменты скомпенсированы, магнитный момент не создается. В d - и f -оболочках, более удаленных от ядра, при полном электронном заполнении должно содержаться соответственно 10 и 14 электронов. В атомах с незаполненными или частично заполненными d - и f -оболочками возникает значительный по величине магнитный момент. Наибольший спиновый магнитный момент d -оболочки возникает тогда, когда все электроны имеют магнитные спиновые моменты, направленные в одну сторону. В f -оболочке для Eu^{2+} однонаправленных магнитных моментов электронов 7. Двухвалентный атом европия в основном состоянии имеет следующую электронную структуру:



а основное состояние иона Eu^{2+} имеет вид: $^8S_{7/2}$ со сферической электронной конфигурацией, и поэтому он мало подвержен влиянию кристаллического поля. Из записанной конфигурации видно, что $5d0$ -оболочка атома европия незаполненная, это существенно усложняет явление электронных переходов и приводит к необходимости учитывать ($s-d$)-переходы, которые также как ($f-d$)-переходы направлены на образование энергетических максимально устойчивых d -конфигураций. Учет ($f-d$)-переходов является первым приближением к распределению электронов, энергия $(4f^7 - 4f^6 d)$ -перехода составляет примерно 275 кДж/моль. Наличие ($s-d$)-переходов хорошо иллюстрируется изменением температуры плавления лантанидов. Максимальный статистический вес f^7 -конфигурации достигается у европия (f^0 – 0,6 %; f^7 – 95,8 %; f^{14} – 3,6 %). Именно для европия за счет завершения образования $4f^7$ -конфигурации и полного перехода $6s2$ -электронов в нелокализованное состояние, характерно резкое понижение температуры плавления, а также отсутствие полиморфных превращений. Можно сказать, что из всех незаполненных оболочек только d - и f -оболочки обуславливают сохранение основных свойств твердых тел. При образовании некоторых соединений $5d^0$ -оболочки частично заполняются, тем самым усиливая магнитные свойства соединений. В кристалле европия, в отличие от переходных $3d$ -элементов, магнетизм обусловлен и спиновыми, и орбитальными магнитными моментами. Этим объясняется более сильный магнетизм у европия, чем у элементов, в которые входят атомы группы Fe.

Причина того, что электрические поля в кристалле европия мало влияют на магнитные орбитальные моменты электронов, состоит в том, что f -оболочка в европии лежит в глубине атома, сверху лежат другие электронные оболочки, которые экранируют действие электрических полей на f -оболочку. Малая величина радиуса $4f$ -оболочки предотвращает ее перекрытие в кристалле и магнитный момент, связанный с ней, оказывается локализованным. В них возникает сильное взаимодействие носителей тока с магнитными моментами частично заполненных f -оболочек. Появляется возможность взаимного управления электронной и магнитной подсистемами кристаллов. Кристаллическое (обменное) поле европия возникает между соседними магнитными атомами в результате взаимодействия их f -электронов. В механизме взаимодействия принимают участие как электрические силы, так и спиновые моменты электронов. При этом возникает квантовое электростатическое взаимодействие и обменную энергию можно оценивать по температуре Кюри.

Отметим некоторые характерные особенности монооксида европия: простая кристаллическая структура, отсутствие орбитального момента у ионов Eu^{2+} в конфигурации $4f^7$, резкая зависимость магнитных свойств от небольших внешних взаимодействий или направленного изменения электронной структуры, ферромагнетизм, зонный характер проводимости и свойства, связанные с обменными взаимодействиями носителей заряда и магнитных ионов. На монооксиде европия наблюдаются магнитооптические эффекты Фарадея и Керра [1], обнаружены эффекты, связанные с оптической дифракцией. Высокая фарадеевская добротность достигается в так называемых окнах прозрачности, которые имеются в спектре поглощения EuO . В EuO обнаруживается большое спонтанное фарадеевское вращение, которое достигает $8,5 \cdot 10^5$ град/см при $\lambda = 0,61$ мкм [2], и зависимость края оптического поглощения от концентрации. Перекрытие возбужденных состояний соседних ионов европия определяется диэлектрической проницаемостью (относительная диэлектрическая проницаемость EuO равна 23,9 [3]). Ширина запрещенной зоны E_g при 300 К составляет 1,12 эВ, красное смещение при этом $\Delta E_g = 0,26$ эВ.

В EuO сохраняется полупроводниковая природа и при температурах выше температуры Кюри, при этом в оптических измерениях обнаруживается необычная зависимость края поглощения от температуры. Вместо обычного увеличения ширины запрещенной зоны при температурах ниже 90°K край поглощения сдвигается в область более низких энергий. Это красное смещение, превосходящее по величине 0,2 эВ, чувствительно к внешним магнитным полям. Смещение края поглощения пропорционально корреляционной функции ближайших соседних спинов $\{S_1 S_2\} / S^2$. Это указывает на высокую степень локализации электронных состояний, ответственных за сдвиг.

Каждый ион европия имеет двенадцать ближайших соседей вдоль диагональной грани на расстоянии $a/\sqrt{2}$, в то время как следующие ближайшие соседи находятся вдоль ребер куба на расстоянии a и отделены друг от друга ионами кислорода. Из данных рентгеноструктурного анализа [4; 5] следует, что халькогениды двухвалентного европия, в частности его монооксид, имеют кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl, в которой каждый атом европия (в бездефектной решетке) окружен правильным октаэдром атомов кислорода, как показано на рисунке (координационное число $z=6$). Длины связей «европий – кислород» непосредственно определяются величиной константы кристаллической решетки в интервале от 5,140 до 5,165 Å. Октаэдрическую конфигурацию можно получить только путем d^2sp^3 -гибридизации. В комплексах такой конфигурации наблюдается структурная симметрия, как остов из точечных атомов европия и кислорода. Это удобно для отработки методик теоретических исследований.

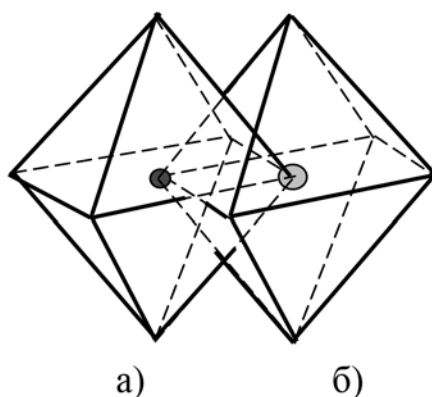


Рис. Два октаэдрических комплекса кубической решетки EuO с координационным числом $z=6$;
а) в центре комплекса атом европия; б) в центре комплекса атом кислорода

Определение электронной структуры соединений монооксида европия, представляет сложную задачу одновременного учета коллективизированных $\text{O } 2p$ - и $\text{Eu } 5d$ -, $6s$ -состояний, образующих валентную зону и полосу проводимости магнитных полупроводников и сильно локализованных $4f$ -состояний, экранированных заполненными оболочками.

Применение стандартной зонной теории к неметаллическим магнитным полупроводникам, к которым относится EuO , может привести к неверным результатам не только качественно, но и количественно. Причиной ошибок является то, что стандартной зонной теорией не учитываются корреляции между электронами в магнитных полупроводниках.

Так как спин-орбитальное взаимодействие значительно слабее внутриаомного обмена, величины суммарного спина электронов оболочки $\vec{S}$ и суммарного орбитального момента $\vec{L}$ можно считать в кристалле EuO фиксированными. Изменяться могут направления этих векторов, при этом спин-орбитальное взаимодействие можно описать гамильтонианом:

$$H_{LS} = \lambda(\vec{L} \cdot \vec{S}), \quad (1)$$

λ – константа спин-орбитальной связи, для кубической решетки $\lambda \cong \pm 0,21$. Одинаковую энергию будут иметь состояния с одной и той же величиной полного момента $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, который может принимать значения от $|\vec{L} + \vec{S}|$ до $|\vec{L} - \vec{S}|$. Для ионов Eu^{2+} , находящихся в состоянии $^8S_{7/2}$, ситуация упрощается, орбитальный момент равен нулю, когда нет мультиплетного расщепления по значениям J . Магнитные моменты таких ионов ведут себя в кристалле EuO как свободные спины. Влияние кристаллического поля на электроны частично заполненных от лигандов d -оболочек более сильное, чем влияние

спин-орбитального взаимодействия. Поэтому кристаллическое поле должно учитываться в нулевом приближении, а спин-орбитальное взаимодействие – как малое возмущение, при этом электронные состояния уже нельзя классифицировать лишь по полному моменту $\vec{J}$. Сильные кристаллические поля вызывают большие расщепления d - или f -уровней, которые могут превосходить даже энергию обменного взаимодействия между электронами оболочек. Электроны $5d$ -орбиталей более чувствительны к кристаллическому полю, по сравнению с орбиталями локализованных $4f$ -электронов.

Такой подход описывает электронную структуру, внутриатомные взаимодействия и относительную величину ковалентного смешивания различных состояний европия и кислорода. Заполненные $4f^7\uparrow$ -состояния европия $1a_{2u}$, $2t_{2u}$ и $9t_{1u}$ шириной примерно 0,13 эВ лежат между валентной $O\ 2p$ -зоной и $6s$ -, $6p$ -, $5d$ -состояниями Eu^{2+} . Ширина $4f^6(^7F_j)$ -мультиплета составляет 0,6–0,7 эВ, энергетический зазор между этим мультиплетом и дном зоны проводимости $E_g \approx 1,2$ эВ (эффективная запрещенная зона), а расстояние до валентной $O\ 2p$ -зоны около 1,22 эВ [5].

На основании результатов оптических и фотоэмиссионных исследований предполагается, что зона проводимости образована внешними $5d$ -орбиталями ионов европия, которые образуют дополнительный набор узких, но пустых электронных состояний, находящихся выше более узких $4f$ -уровней. Кристаллическим полем, $5d$ -уровни расщепляются на триплетный $5d(t_{2g})$ - и дуплетный $5d(t_{1g})$ -подуровни, второй из которых представляет, пустую зону проводимости, предполагая, что $5d(t_{2g})$ -состояния ионов европия смешиваются с $6s$ -состояниями. При малой ширине $5d$ -зоны, по сравнению с энергией внутреннего обмена, и небольшой концентрации электронов, должна существовать корреляция между электрическими свойствами и магнитным спиновым порядком. Ширина зоны проводимости E_c , составляет около 1,5 эВ. Валентная зона, образованная $2p$ -состояниями ионов кислорода, имеет ширину запрещенной зоны приблизительно 3,5 эВ. В запрещенной зоне, (величиной ≈ 3 эВ), расположены $4f$ -уровни. Магнитные $4f^7\uparrow$ -состояния европия лежат между валентной $O\ 2p$ -зоной и $5d$ -зоной проводимости. Расстояние между центром валентной зоны EuO и полосы f -состояний в 3 эВ, дно вакантной полосы, образованной $6s$ -, $6p$ -орбиталями, не меняется, а в диффузных $5d$ -, $6s$ -, $6p$ - молекулярных орбиталях присутствуют существенные ковалентные p -атомные орбитали лигандов.

Магнитный момент Eu^{2+} составляет величину $M = 6,99\mu_B$ и практически совпадает с чисто ионным значением $7\mu_B$. Ковалентное смешивание $Eu\ 4f-O\ 2p$ -состояний крайне мало, и вклады $2p$ -функций кислорода в $4f$ -состояния европия не превышают 2 %. Такая слабая степень ковалентного смешивания не может привести к эффективному косвенному обменному взаимодействию $4f$ -состояний ионов европия через валентную $2p$ -зону кислорода. Один из возможных механизмов косвенного обмена включает $Eu5d-O\ 2p$ -ковалентное смешивание.

Чтобы объяснить магнитные свойства EuO необходимо корректно учитывать сильное s - f (d - f)-обменное взаимодействие. Источником связи локального $4f$ -спина иона европия и состояний в зоне проводимости является внутриатомное обменное взаимодействие. Для определения параметров (s - f)-обменного взаимодействия необходимо наличие небольшой концентрации электронов проводимости, которые в основном состоянии EuO отсутствуют, а также расчет специального магнитного состояния. Однако для простой оценки величины (s - f)-обмена можно сравнить спиновые расщепления пустых $5s$ -состояний редкоземельных ионов поляризованных $4f$ -спиновым моментом. Такое расщепление Δ будет пропорционально $I_{sf}S_{Eu}$. Результаты расчетов приводят к значению $\Delta_{5s} = 0,39$ эВ, что соответствует параметру $I_{sf} \approx 0,13$ эВ. Получение ферромагнитного взаимодействия в EuO достигается выбором таких орбитальных параметров $4f$ -функции, которые в локализованных состояниях ионов европия, становились бы более протяженными, чем $2p$ -состояния ионов кислорода. Механизм ферромагнитного обмена связан с взаимодействием $4f$ -состояний через d -зону проводимости. Энергия ($4f$ - $5d$)-перехода мала и это приводит к эффективному взаимодействию локализованных спиновых моментов атома европия через протяженные $5d$ -, $6s$ -, $6p$ -состояния (протяженность орбиталей составляет 4,86 а. е.).

Как следует из анализа энергетических зон EuO обменное взаимодействие между ионами Eu^{2+} – Eu^{2+} практически невозможно. Однако оно может осуществляться посредством возбужденных состояний в невырожденном монооксиде или через свободные носители в вырожденном или примесном материале.

Анализ заселенностей (табл.) перекрытия атомных орбиталей европия и лигандов показывает, что $5d$ – $2p$ -взаимодействия во всех случаях являются преобладающими. Взаимодействия $6s$ – $2p$ и $6p$ – $2p$ близки друг к другу по величине и поэтому в данной работе рассматриваются только $5d$ - и $6s$ -состояния для европия и $2s$ -, $2p$ -состояния для кислорода.

Таблица

Заселенности атомных орбиталей и заряд металла Q в X_a в расчете для комплекса EuO_6 в оксиде европия

Параметр	↑	↓
Заселенности АО Eu		
4f	7,000	0,009
5s	1,000	1,000
5p	3,000	3,000
5d	0,080	0,059
6s	0,032	0,041
6p	0,055	0,072
Заселенности АО O		
2p	2,853	2,852
Заряд Q_{Eu}	+ 1,65	

Уникальные физические свойства оксидов редкоземельных элементов имеют место благодаря сильному взаимодействию носителей зарядов с магнитными моментами частично заполненных $4f$ -оболочек магнитных атомов или ионов. Локализованные электроны входят в состав частично заполненных d - и f -оболочек, а связь между ними осуществляется через электроны проводимости. Именно свободные электроны делают возможным магнитное упорядочение и определяют его характер, так как при своем движении по кристаллу они переносят взаимодействие между спинами локализованных электронов. Обменные взаимодействия в кристалле описываются гамильтонианом Гейзенберга:

$$H_M = \sum J_{i,j} S_i S_j, \quad (2)$$

где $J_{i,j}$ – энергетические параметры обмена, S_i, S_j – спиновые операторы. Величина обменной энергии записывается как

$$E_{\text{обм.}} = \sum_{i=1}^n J_{i,j} (S_i S_j) \quad (3)$$

В зависимости от знака $J_{i,j}$ -минимум обменной энергии будет достигаться при параллельной ($J > 0$, ферромагнитное упорядочение) или при антипараллельной ($J < 0$, антиферромагнитное упорядочение) ориентации спиновых моментов.

В случае EuO прямое обменное взаимодействие маловероятно и часто привлекается модель сверхобмена и гамильтониан (2) следует рассматривать как эффективный.

Модель косвенного обмена была рассмотрена Гуденафом [6], который предположил, что взаимодействия между $4f$ – электронами европия и его свободными d – или s – состояниями осуществляются посредством взаимного перекрытия волновых функций возбужденных электронов соседних ионов металла. Параметр обмена в такой модели определяется выражением:

$$J = (2b^2 J_{fd}) / (4S^2 U^2), \quad (4)$$

где b – интеграл перекрытия $4f$ -, $5d$ -оболочек для разных центров; U – энергия возбуждения электрона, необходимая для перекрытия волновой функции; J_{fd} – интеграл внутриатомного обменного взаимодействия; $\vec{S}$ – спин магнитного иона.

В случае вырожденного состояния EuO ($n \geq \text{см}^{-3}$) применима модель косвенного обмена, эффективный интеграл которой имеет вид:

$$J_{\text{эфф}}(\vec{r}) = \Gamma^2 \Omega^2 m^* (k_\phi / \pi) F(k_\phi, \vec{r}) \exp \left[(-2m^* E_g) / h^2 \right], \quad (5)$$

где Γ – средний обменный параметр взаимодействия между электронами незаполненной магнитной f -оболочки и электронами проводимости (из эксперимента [7] $\sim 0,17$ эВ); Ω – объем решетки в ближайшем окружении магнитного иона;

$$k_\phi = 2\pi \left(\frac{3}{4} \pi \Omega \right)^{\frac{1}{3}} -$$

волновое число электрона проводимости; $F(k_\phi, \vec{r})$ – функция Рудермана – Киттеля.

Пользуясь выражениями (3) и (4) для магнитного взаимодействия между атомами в кристалле, можно оценить знаки и величины обменных интегралов J_1 и J_2 ($J_1 \approx 1,26$ К, $J_2 \approx 0,134$ К).

Использование вместо кристалла EuO тонких (пленочных) слоев позволяет повысить температуру Кюри и сохранить полупроводниковые свойства материала. Перспективы использования магнитных полупроводников в пленочном состоянии, есть один из способов повышения обменного взаимодействия в полупроводниковой фазе.

Литература

1. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. М.: Изд-во Мос. ун-та им. М. В. Ломоносова, 1985. 336 с.
2. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
3. Алешкин В. Я., Бекин Н. А. Спектры электронов и дырок и правила отбора для оптических переходов в гетероструктуре $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Ge}$ // ФТП, 1997. Т. 31. № 2. С. 171–178.
4. Губанов В. А. Использование X_α -метода дискретного варьирования для расчета октаэдрических кластеров в окисле европия / В. А. Губанов, Д. Е. Эллис, А. Дж. Фриман // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 2. С. 409–417.
5. Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры / пер. с англ. М.: Мир, 1969. 360 с.
6. Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: ИЛ, 1968.
7. Самохвалов А. А. Магнитные редкоземельные полупроводники // Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977.