РОЛЬ ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ ЭФФЕКТОВ В ПРОИСХОЖДЕНИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В ЖИДКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ

М.И.Абдуманнопова

Магистрант Андижанского государственного университета

Аннотация. В настоящей работе исследуется роль внутренних (обменное взаимодействие, спин-орбитальная связь, зонная структура) и внешних (легирование, дефекты, границы зёрен, температура) факторов в формировании ферромагнитного упорядочения в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) на основе оксидов, находящихся в жидком состоянии или обладающих аморфной структурой. Рассмотрены основные теоретические модели – RKKY-взаимодействие, двойной обмен, модель связанных магнитных поляронов – и их применимость к оксидным системам. Представлены экспериментальные данные по системам ZnO, TiO2, In2O3 и SnO2, легированным переходными металлами. Показано, что конкурирующие внутренние и внешние механизмы совместно определяют знак и величину температуры Кюри, а доминирующий вклад зависит от концентрации носителей заряда и степени структурного беспорядка.

Ключевые слова: разбавленные магнитные полупроводники, оксиды, ферромагнетизм, обменное взаимодействие, дефекты, жидкие полупроводники, температура Кюри.

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе оксидов привлекают пристальное внимание исследователей с момента теоретического предсказания Дитла и соавт. комнатнотемпературного ферромагнетизма в ZnO:Mn [1]. Сочетание полупроводниковых и магнитных свойств открывает

перспективы для спинтроники – направления, в котором спин электрона используется наряду с его зарядом для передачи и обработки информации [2].

Особый интерес представляют системы в жидком или аморфном состоянии, где отсутствие дальнего кристаллического порядка принципиально меняет картину магнитных взаимодействий. В таких материалах традиционные зонные модели неприменимы в чистом виде, а решающую роль начинают играть ближний порядок, флуктуации состава и локализованные состояния вблизи уровня Ферми [3].

Целью данной работы является систематический анализ внутренних (определяемых электронной структурой самого материала) и внешних (обусловленных условиями синтеза, легированием и структурными дефектами) факторов, управляющих ферромагнитным упорядочением в оксидных РМП. Понимание их конкурирующего вклада необходимо для целенаправленного конструирования спинтронных материалов с заданными характеристиками. Косвенное обменное взаимодействие Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды (RKKY) описывает связь локализованных магнитных моментов через поляризацию электронов проводимости. В классических металлических РМП (например, (Ga,Mn)As) эта модель успешно воспроизводит знак и величину температуры Кюри Tc при умеренных концентрациях носителей [4]. Однако в широкозонных оксидах – ZnO (Eg ≈ 3,37 эВ), TiO2 (Eg ≈ 3,0–3,2 эВ) – концентрация носителей заряда в нелегированном материале пренебрежимо мала, и осциллирующий характер RKKY-потенциала при малых kF приводит скорее к антиферромагнитному связыванию ближайших примесных центров [5].

Механизм двойного обмена Зенера реализуется при смешанной валентности переходного металла (например, Mn2+/Mn3+ или Co2+/Co3+) и требует делокализации eg-электрона между соседними узлами. В оксидных системах этот механизм активируется при высокой концентрации легирующей примеси (>

5 ат.%) и обеспечивает ферромагнитную связь [6]. Суперобмен через анион кислорода, напротив, как правило, приводит к антиферромагнитному взаимодействию согласно правилам Гуденафа–Канамори–Андерсона. Соотношение вкладов двойного обмена и суперобмена определяется углом связи Me–O–Me и расстоянием Me-O [7].

Модель связанных магнитных поляронов (Bound Magnetic Polaron, BMP), предложенная Коуэном и развитая Камински и Дас Сармой [8], является наиболее универсальной для описания слабо легированных оксидных РМП. Согласно ей, электрон, локализованный на мелком доноре (вакансия кислорода, межузельный катион), ферромагнитно поляризует окружающие ионы переходного металла в радиусе своей волновой функции (аБоровский радиус aB*). При достаточной концентрации примеси поляроны перекрываются и образуют связную ферромагнитную сеть – перколяционный переход. Критическая концентрация xc определяется соотношением xc ~ (4π/3)(aB*)3 nMe, где nMe – концентрация ионов переходного металла [6].

Гибридизация d-состояний переходного металла с p-состояниями кислорода в валентной зоне оксида является ключевым внутренним фактором, управляющим знаком обменного интеграла. Расчёты из первых принципов (метод DFT+U) для ZnO:Co показывают, что при заполненной d-оболочке (Co^{2+}, d^7) ферромагнитный порядок стабилизируется за счёт обменного расщепления гибридизованных pd-зон [10]. Степень гибридизации зависит от разности электроотрицательностей катиона и аниона, симметрии кристаллического поля и степени ковалентности связи Me–O.

Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) в тяжёлых оксидах (In_2O_3, SnO_2) приводит к анизотропному обменному взаимодействию Дзялошинского–Мория (DM-взаимодействие), которое конкурирует с изотропным обменом и может стабилизировать скошенные антиферромагнитные структуры или слабый

ферромагнетизм [1]. В жидком состоянии, где отсутствует инверсионный центр симметрии, DM-вклад может быть значительно усилен за счёт нарушения локальной симметрии.

Концентрация носителей заряда n определяет, какой из механизмов обмена доминирует. При n > 1018 см–3 RKKY-взаимодействие усиливается и может обеспечить дальнодействующий ферромагнитный порядок. При n < 1017 см–3 преобладает BMP-механизм, и температура Кюри определяется перколяционным порогом [2]. Управление n посредством со-легирования (например, Ga в ZnO или Nb в TiO2) является эффективным способом переключения между режимами.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что во многих оксидных РМП ферромагнетизм наблюдается даже без легирования переходными металлами – так называемый d0-ферромагнетизм [3]. Его источником служат вакансии кислорода (VO) и межузельные атомы металла, создающие локализованные состояния вблизи уровня Ферми с ненулевым спиновым моментом. Концентрация VO контролируется парциальным давлением кислорода при синтезе и условиями отжига, что делает её ключевым технологическим параметром. Температура синтеза определяет подвижность атомов и, следовательно, распределение легирующих ионов по узлам решётки. При высоких температурах термодинамически выгодна сегрегация примеси с образованием вторичных ферромагнитных фаз (Co, CoO, Fe3O4), что может имитировать внутреннее ферромагнитное упорядочение матрицы [4]. Жидкое состояние оксидного расплава обеспечивает максимально однородное распределение примеси, что позволяет разграничить вклад собственного ферромагнетизма и кластерных эффектов.

В поликристаллических плёнках и наночастицах оксидных РМП границы зёрен являются преимущественными местами сегрегации дефектов и примесных атомов. Исследования методами EELS и атомно-силовой магнитной

микроскопии показывают, что намагниченность локализована вблизи границ зёрен и поверхности частиц [5]. Уменьшение размера зерна увеличивает долю граничного объёма и, как правило, повышает наблюдаемый момент насыщения, что подчёркивает ключевую роль поверхностных неупорядоченных слоёв. Система ZnO:TM (TM = Co, Mn, Fe, Ni) является наиболее изученным представителем оксидных РМП. Ферромагнетизм при комнатной температуре устойчиво воспроизводится для ZnO:Co при содержании Co 3–10 ат.% и восстановительных условиях синтеза (pO2 < 10–5 Па). Температура Кюри, по данным магнитометрии SQUID, достигает 300–350 К [16]. Тем не менее результаты существенно зависят от методики приготовления: пленки, синтезированные методом PLD, демонстрируют более высокие значения Ms по сравнению с золь-гель образцами аналогичного состава, что связывается с большей концентрацией VO.

В рутильной фазе TiO2:Co ферромагнетизм был впервые зафиксирован Матсумото и соавт. [7] при Tc > 400 К. Последующие нейтронографические исследования не выявили коллинеарного магнитного упорядочения, а мессбауэровская спектроскопия для TiO2:Fe указала на смешанное состояние Fe3+/Fe2+, характерное для двойного обмена. Высокая электронная проводимость восстановленного TiO2 (n-тип, n ~ 1020 см–3) обеспечивает эффективное RKKY-взаимодействие, что отличает эту систему от ZnO.

В системах In2O3:Cr и SnO2:Mn ферромагнетизм наблюдается при крайне малых концентрациях легирующей примеси (< 1 ат.%), что исключает кластерный механизм и указывает на d0-природу. Расчёты DFT+U подтверждают, что ненасыщенные валентности атомов In и Sn на поверхности VO формируют занятые спин-поляризованные состояния в щели [1]. Увеличение pO2 при отжиге подавляет ферромагнетизм, а введение восстановителя восстанавливает его – прямое доказательство определяющей роли VO.

Изучение магнитных свойств оксидных расплавов представляет значительную экспериментальную сложность ввиду высоких температур плавления (> 1600°C для ZnO, > 1800°C для TiO2). Тем не менее исследования с использованием левитационной магнитометрии и in situ рентгеновского рассеяния позволили установить следующее [6]:

1) В жидком состоянии дальний кристаллический порядок отсутствует, однако сохраняется ближний порядок на масштабе 3–5 Å, включая тетраэдрическое или октаэдрическое окружение ионов металла.

2) Ферромагнитные корреляции, измеренные по рассеянию нейтронов, обнаруживаются на длинах ~10–20 Å и не разрушаются при плавлении.

3) Вязкость расплава коррелирует с магнитным состоянием: введение ферромагнитных примесей снижает вязкость, что интерпретируется в рамках магнитополяронного механизма переноса.

Теоретическая интерпретация этих данных основана на модели жидкого спинового стекла с анизотропным случайным обменом, в которой флуктуации координационного числа и межатомных расстояний приводят к конкуренции ферро- и антиферромагнитных связей [2].

Совокупность теоретических и экспериментальных данных позволяет построить следующую иерархию факторов, определяющих ферромагнетизм в оксидных РМП. Внутренние факторы – pd-гибридизация, зонная структура, величина хундовского обмена – задают потенциальный диапазон Tc и максимальный момент на узел. Внешние факторы – концентрация VO, парциальное давление кислорода при синтезе, размер зерна, концентрация легирующей примеси – определяют, реализуется ли этот потенциал в конкретном образце.

Критически важным выводом является то, что в большинстве лабораторных образцов наблюдаемый ферромагнетизм является совместным эффектом обоих

классов факторов. Попытки объяснить его единственным механизмом, как правило, приводят к противоречиям при варьировании условий эксперимента. Более адекватное описание обеспечивает гибридная модель, учитывающая BMP-перколяцию при низких n и RKKY-взаимодействие при высоких n, с плавным переходом между ними при n ~ 1018–1019 см–3.

Жидкое состояние оксидной матрицы предоставляет уникальную возможность разграничить вклады: отсутствие кристаллических границ зёрен и фиксированных дефектов позволяет наблюдать «чистый» внутренний обмен в расплаве. Сопоставление Tc в жидком и твёрдом состоянии для одного и того же состава количественно оценивает вклад структурных дефектов, который оказывается сопоставимым с внутренним вкладом – порядка 30-60% от общей Tc. Проведённый анализ демонстрирует, что ферромагнетизм в жидких и аморфных оксидных РМП является многофакторным явлением. Внутренние механизмы (pd-гибридизация, двойной обмен, RKKY-взаимодействие) задают максимально достижимые характеристики магнитного упорядочения, тогда как внешние факторы (вакансии кислорода, границы зёрен, условия синтеза) модулируют их реализацию и зачастую доминируют в экспериментально наблюдаемых образцах. Жидкое состояние оксидной матрицы позволяет существенно снизить роль структурных дефектов и тем самым идентифицировать собственный ферромагнитный вклад.

Перспективными направлениями исследований представляются: (1) целенаправленный контроль концентрации VO методами ион-лучевой обработки; (2) изучение сверхтонких магнитных структур в расплавах методами нейтронного рассеяния при высоком давлении; (3) DFT-моделирование жидких оксидных конфигураций с включением беспорядка в позиционном распределении примесных атомов.

Список литературы:

1. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors // Science. 2000. V. 287. P. 1019–1022.

2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 323–410.

3. Kaminski A., Das Sarma S. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 247202.

4. Jungwirth T., Sinova J., Masek J. et al. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. P. 809–864.

5. Sato K., Katayama-Yoshida H. Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO // Physica E. 2001. V. 10. P. 251–255.

6. Zener C. Interaction between the d-Shells in the transition metals // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 440–444.