

## О СОСТОЯНИИ ЕВРОПИЯ В ФОСФИДЕ ИНДИЯ

Штельмах К. Ф., Терлецкий И. А., Романов В. В.

Проведено детальное исследование ЭПР. На основе полученных результатов предложена модель обменно-связанной пары ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , объясняющая отсутствие одиночных центров  $\text{Eu}$  в  $\text{InP}$ , зарядовую компенсацию магнитной примеси и стабильность наблюдаемого образования в матрице кристалла.

Результаты предварительных исследований фосфида индия, легированного европием [1, 2], можно сформулировать следующим образом: а) европий не входит в состав матрицы кристалла в виде одиночных центров; б) ионы  $\text{Eu}^{2+}$  образуют обменно-связанные пары; в) характер упорядочения спинов в паре ферромагнитный.

Приведенные результаты нуждаются в значительных уточнениях. В частности, не определена величина обменного взаимодействия центров в паре и непонятно появление обменно-связанных пар при отсутствии одиночных центров, т. е. отсутствует модель пары. В настоящей работе приведены результаты исследований магнетизма кристаллов  $\text{InP} \langle \text{Eu} \rangle$  и анализ полученных результатов, восполняющие указанные пробелы.

Исследования ЭПР проводились на спектрометре SR-220D в интервале температур 3.8—80 К.

Статическая магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея на установке MGD312FG.

Исследовались образцы, выращенные растворо-расплавным методом с введением в раствор-расплав  $\text{Eu}$  с концентрацией 0.1 мас %.

### Статическая магнитная восприимчивость

В значительном температурном интервале статическая магнитная восприимчивость описывается законом Кюри—Вейсса (рис. 1)

$$\chi = \frac{c}{T - \Theta},$$

где постоянная Вейсса  $\Theta = 9$  К.

Если принять, что все магнитные центры в кристалле обладают электронной конфигурацией  $4f^7$  ( $S = 7/2$ ), то концентрация примеси, определенная по наклону зависимости при высоких температурах, составит  $\sim 10^{20}$   $\text{см}^{-3}$ .

Некоторое отклонение от закона Кюри—Вейсса в диапазоне температур 10—80 и выше 100 К в настоящее время до конца не понято. Выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований, однако уже сейчас можно отметить, что знак постоянной Вейсса подтверждает вывод [2] о ферромагнитном характере упорядочения спинов в паре.

### Температурная зависимость спектра ЭПР

Детальное исследование температурной зависимости ЭПР рассматриваемой системы позволило выявить два существенных дополнения к результатам, приведенным в [1]. Во-первых, в температурном диапазоне  $3.85 < T < 13.85$  К

удается выявить переходы, относящиеся к состояниям с различными проекциями полного спина пары Т. Определение магнитных полей, в которых наблюдаются рассматриваемые переходы, осложнено смещением линий при нагрева-

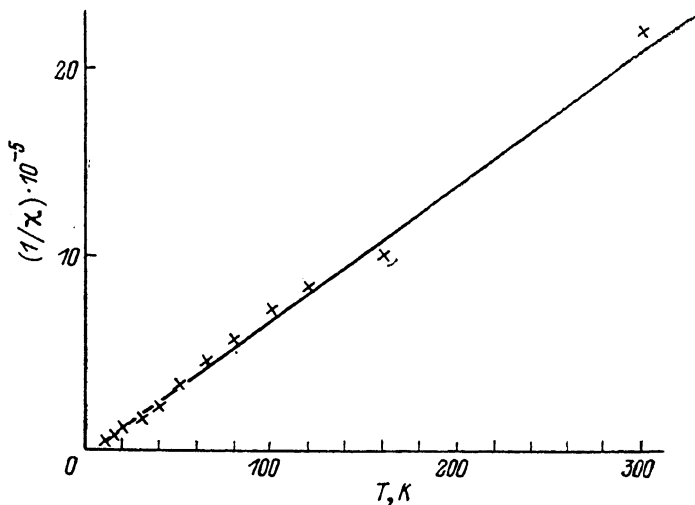


Рис. 1. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристалла  $\text{InP} \langle \text{Eu} \rangle$ .

Кресты — экспериментальные значения при  $H=4$  кГс, сплошная линия — расчет.

нии образца, что в полной мере относится к переходам между состояниями с  $T_z=2$ . Однако можно констатировать, что отношение полей, в которых наблюдаются переходы с  $T_z=2$  и  $T_z=1$ , близко к 2. Например, при совпадении

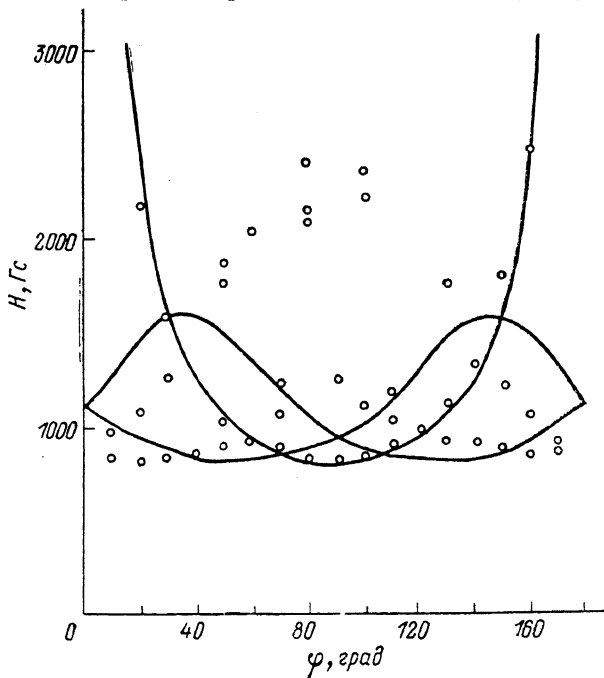


Рис. 2. Угловая зависимость положения переходов ЭПР образца  $\text{InP} \langle \text{Eu}^{2+} \rangle$  при 3.85 К.

направления магнитного поля  $\mathbf{H}$  с осью кристалла  $\langle 110 \rangle$  (угол  $\theta=90^\circ$ ; рис. 2) значения  $H$ , соответствующие переходам между состояниями с  $T_z=2$  и  $T_z=1$ , равны 641 и 1174 Гс. Температура образца при измерении была равна 5.9 К.

Второе дополнение связано с тем, что обнаружение переходов, соответствующих различным  $T_x$ , сделало возможным анализ температурной зависимости относительной заселенности состояний с  $T_x=1$  и  $T_x=2$  (рис. 3). Как будет показано далее, это решающим образом сказалось на возможности определения параметров обменного взаимодействия в паре.

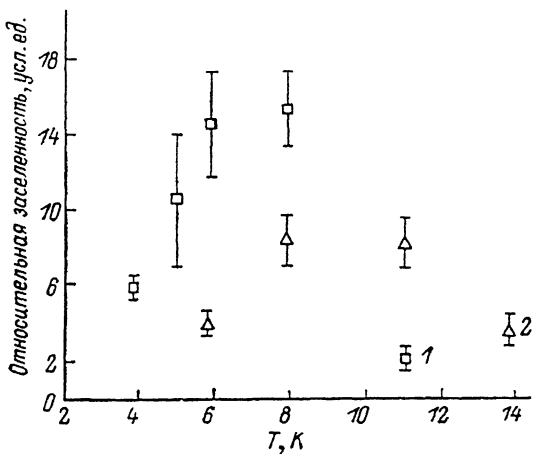


Рис. 3. Зависимость измеренной относительной заселенности от температуры образца  $\text{InP}\langle\text{Eu}^{2+}\rangle$ .

Переходы между состояниями с  $T_x$ : 1 — 1, 2 — 2.

### Угловая зависимость спектра ЭПР

Спиновый гамильтониан (СГ)<sub>х</sub>, использованный в [1], описывает угловую зависимость спектра ЭПР вполне корректно. Однако детальный анализ параметра  $g_1$  вынуждает предположить, что существует дополнительный член СГ, определяющий точное значение  $g_1$ . Действительно, если характер упорядочения спинов в паре ферромагнитный, то полный спин основного состояния  $T=7$ . Тогда, используя формальное совпадение спинового гамильтониана некрамерсова иона в сильном кристаллическом поле со спиновым гамильтонианом обменно-связанной пары при сильно анизотропном обменном интеграле [3], можно рассчитать значение  $g_1$  [4] для состояния с данным  $T_x$ :

$$g_1 = 2 \langle i+ | L_x + 2T_x | i- \rangle, \quad (1)$$

где  $L_x=0$  и  $T_x$  — соответственно проекции орбитального и спинового операторов пары, а  $|i\pm\rangle$  — функция соответствующего состояния пары в представлении полного спина: в частности, для  $T_x=1$

$$|1\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle \pm |-1\rangle), \quad (2)$$

где  $| \pm 1 \rangle$  — собственные функции проекции полного спина  $T=7$ . Тогда для  $T_x=1$   $g_1=4$ , что не совпадает с измеренным значением  $g_{1 \text{ эксп}} = 4.17$  (температура измерения 3.85 К). Полученный сдвиг относительно значения  $g_1=4$  объясняется смешиванием состояний с различными  $T_x$ . В простейшем случае соответствующий член в СГ может быть представлен в виде  $E(T_x^2 - T_y^2)$ , а СГ пары — записан в виде [3]

$$\mathcal{H} = [DT_x^2 - 1/3 T(T+1)] + E(T_x^2 - T_y^2) + g_1 \beta H T_x \sin \theta + g_{\perp} \beta H T_x \cos \theta. \quad (3)$$

Примешивание состояний  $|3\pm\rangle$  к состояниям  $|1\pm\rangle$  дает значение сдвига  $g_1$ -фактора состояния  $|1\pm\rangle$

$$\Delta g_1 = \left( \frac{90E}{W_1 - W_3} \right)^2, \quad (4)$$

где  $W_1$  и  $W_3$  — энергии состояний  $|1\pm\rangle$  и  $|3\pm\rangle$ . Использование процедуры Левдина [5] позволяет получить в первом приближении собственные значения СГ (3) аналогично [3], и условие перехода между состояниями  $|1\pm\rangle$  для  $\theta=90^\circ$  приобретает вид

$$\left(\frac{\hbar\nu}{2}\right)^2 = \left\{ \left[ 4 + 12 \left( \frac{E}{2} \frac{30\sqrt{3}}{W_1 - W_3} \right)^2 \right] \beta H \right\}^2 + (28E)^2. \quad (5)$$

Полученное выражение показывает, что полное описание спектра ЭПР невозможно без сведений об энергетической структуре обменно-связанной пары ионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

### Определение параметров обменного взаимодействия

Наличие в СГ (3) члена, содержащего  $T_z^2$  и по своей величине превышающего зеемановское взаимодействие, привело к расчету спектра обменного взаимодействия с использованием гамильтониана вида [3]

$$\mathcal{H} = S_1 \tau S_2, \quad (6)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — спины  $f$ -оболочек ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , образующих пару, а  $\tau$  — тензор обменного взаимодействия.

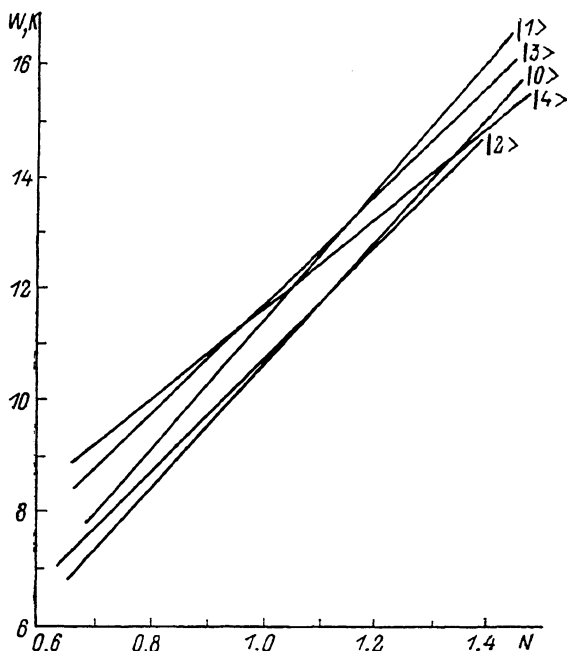


Рис. 4. Зависимость энергетического спектра обменно-связанной пары  $\text{Eu}^{2+}$  от параметра анизотропии  $N$  для основного состояния.

$|n\rangle$  — обозначение проекции спина.

Для расчета энергетического спектра оператор (6) использовался в виде

$$\mathcal{H} = \tau_1 S_{1x} S_{2x} + \tau_1 (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y}) = \tau_1 [S_{1x} S_{2x} + N (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y})]. \quad (7)$$

Волновые функции пары выбирались в виде произведения  $z$ -компонент спиновых функций  $|S_{1x} S_{2x}\rangle$ , где  $S_1 = S_2 = 7/2$ .

Зависимость части энергетического спектра пары ионов  $\text{Eu}^{2+}$  от параметра анизотропии  $N$  приведена на рис. 4. При этом учтен ферромагнитный характер упорядочения спинов в паре. Параметры спектра ( $\tau$ , и  $N$ ) определялись по температурным зависимостям относительной заселенности состояний  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ .

где  $|i\rangle$  — функции пары в представлении полного спина ( $i=S_{1z}+S_{2z}$ ). При подборе параметров основное внимание обращалось на положение максимума относительной заселенности. Таким образом были получены значения  $\tau_1 = 1.88 \text{ см}^{-1}$  и  $N=0.95$ , т. е.  $\tau_1 = 1.79 \text{ см}^{-1}$ .

Определенный таким образом энергетический спектр позволяет рассчитать температурную зависимость статической магнитной восприимчивости. Полученная в ходе расчета постоянная Вейсса  $\Theta_{\text{расч}} = 6 \text{ К}$  достаточно близка к экспериментальному значению ( $\Theta_{\text{эксп}} = 9 \text{ К}$ ).

Результаты расчета спектра пары (рис. 4) позволяют оценить расстояния между уровнями, соответствующими различным  $T_x$ , в том числе  $W_1 - W_3 = 0.643 \text{ см}^{-1}$ . Подстановка полученной величины, энергии кванта СВЧ и положения перехода в (5) дает значение  $E = 1.96 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Это начальное расщепление состояний  $|1_{\pm}\rangle$  позволяет объяснить значительный кажущийся сдвиг  $g_{\parallel}$ -фактора. Действительное значение последнего в соответствии с (4) равно  $4.036$  при  $T = 3.85 \text{ К}$ .

Заканчивая анализ результатов исследования ЭПР обменно-связанных пар, следует отметить, что формально состояния с  $T_x > 1$  и  $T_x = 1$  могут смешиваться недиагональными членами не только второго порядка, но и членами четвертого порядка, соответствующими симметрии  $T_x$ . Однако на корректность введения искажения именно второго порядка указывает еще ряд соображений.

Встраиваясь на место атома индия в решетке InP, европий, имеющий зарядовое состояние  $\text{Eu}^{2+}$ , создает дырку (отсутствие одного валентного электрона). Очевидно, что для введения европия в значительной концентрации необходимо наличие донора, компенсирующего эту дырку. Поскольку спектр ЭПР демонстрирует отсутствие одиночных центров  $\text{Eu}^{2+}$ , а весь магнетизм образца определяется парами ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , можно предположить, что химическая связь между ионами европия осуществляется через донорный атом. При этом компенсируется одна из дырок, соединенных рассматриваемой парой. Тогда, если с одним из атомов европия химически связан еще один донорный атом, последний может обеспечить действие искажения кристаллического поля второго порядка. Естественно, что наличие того же донора определяет полную зарядовую компенсацию примесной пары ионов европия.

По результатам исследования ЭПР заключения о природе доноров, участвующих в образовании химической связи между атомами европия, сделать невозможно. Однако в рамках рассматриваемой модели концентрация доноров составляет  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , поэтому можно предположить, что они относятся к элементам VI группы (O, S, Se, Te). Причем предпочтение следует отдать кислороду или сере, поскольку лишь они обеспечивают ферромагнетизм соединений халькогенидов с европием [6].

Резюмируя все сказанное выше, отметим, что детальное исследование ЭПР и анализ его результатов позволяют предложить непротиворечивую модель обменно-связанной пары ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Модель объясняет отсутствие одиночных центров европия в InP, зарядовую компенсацию магнитной примеси и стабильность наблюдаемого образования в матрице кристалла.

В заключение авторы приносят свою благодарность В. А. Харченко, А. Э. Васильеву за консультации по расчету энергетического спектра и В. Ф. Мастерову за поддержку в работе.

#### Список литературы

- [1] Захаренков Л. Ф., Марков С. И., Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1841—1843.
- [2] Кобелев В. Ф., Марков С. И., Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф. // Тез. докл. XI Всес. конф. по физике полупроводников. Кишинев, 1988. Т. 1. С. 82—83.
- [3] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М., 1972. 651 с.
- [4] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 672 с.
- [5] Löwdin P. O. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. N 11. P. 1396—1401.
- [6] Оболончик В. А., Иванченко Л. А. Свойства халькогенидов европия. Киев, 1980. 91 с.