

МАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ *)**И. Остин, Д. Илуэлл**

*Многие окислы и халькогениды переходных 3d-металлов и редкоземельных 4f-металлов являются антиферро-, ферри- и ферромагнитными полупроводниками. В этом обзоре обсуждаются различные теоретические аспекты, касающиеся подобных материалов, в том числе электронная корреляция в узких зонах и образование электростатических и магнитных поляронов. Кратко обсуждаются проблемы роста кристалла и измерений различных физических свойств в связи с недавними исследованиями механизма проводимости в таких типичных соединениях, как NiO, MnO, ферриты, гранаты CdCr_2Se_4 и EuS. В заключение обсуждаются некоторые возможные приложения **).*

I. ВВЕДЕНИЕ

Большинство известных в настоящее время магнитных полупроводников либо окислы, либо халькогениды (сульфиды, селениды и теллуриды) переходных 3d-металлов или редкоземельных металлов. Проводимость в соединениях переходных металлов осуществляется в основном электронами *d*-зоны магнитных катионов и по этой причине тесно связана с электронными состояниями, ответственными за магнитные свойства. *D*-зоны очень узки, и это приводит к некоторым необычным особенностям, включая несостоятельность ортодоксальной (блох-вильсоновской) зонной теории. Это впервые было осознано в 1937 г. де Буром и Вerveем в их исследовании ферромагнитных окислов типа MnO и CoO. Подвижность носителей на *d*-уровнях низка, и зачастую механизм проводимости носит характер термически активируемого процесса; в особенности это касается ферритов и гранатов. Налицо, таким образом, диффузионно-подобный процесс, при котором носитель туннелирует из одного своего положения локализации в соседнее, причем процесс протекает при участии фононов.

Магнитные полупроводники были открыты сравнительно недавно (1961 г.), но в настоящее время два класса этих соединений, базирующихся

*) I. G. Austin, D. Elwell, Magnetic Semiconductors, Contemp. Phys. 11, 455 (1970). Перевод В. К. Федянина, под редакцией М. А. Кривоглаза.

И. Остин — сотрудник Шеффилдского университета, а Д. Илуэлл — Портсмутского политехнического института, Великобритания.

**) После опубликования интересного обзора Остина и Илуэлла появились новые работы, которые привели к уточнению и изменению представлений о состояниях носителей тока в магнитных полупроводниках. В связи с этим редактором перевода были сделаны некоторые примечания к тексту статьи и написано небольшое дополнение, отражающее результаты последних работ. (Прим. ред.)

на EuS и CdCr_2Se_4 , изучаются весьма интенсивно. Подвижность электронов здесь несколько выше, чем в $3d$ -окислах, а магнитное упорядочение оказывает сильное влияние на их зонную структуру и оптические свойства.

Для полупроводников с широкой зоной, подобных германию, вариант зонной теории твердого тела, развитый Вильсоном, работает необычайно хорошо. Электроны проводимости, по предположению, движутся свободно и независимо друг от друга, и подвижность их порядка $10^{-1} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Они весьма слабо рассеиваются фононами, и средняя длина их свободного пробега велика. В случае магнитных полупроводников эта теория отказывает в первую очередь по той причине, что в ней пренебрегается электростатическим отталкиванием между электронами, а это взаимодействие играет важную роль, когда зоны являются узкими. Взаимодействие между электронами в твердом теле есть «многочастичный», или, как говорят, корреляционный, эффект, который приводит к локализации d -электронов и отклонению их свойств от обычных свойств электронов проводимости. Хотя общее согласие относительно эффектов корреляции в простой зоне и существует (за исключением обсуждавшихся Моттом в 1968 г. эффектов в окрестности перехода металл — изолятор), еще не сделаны достаточно реалистические расчеты зонной структуры магнитного полупроводника с частично заполненной d -зоной.

Узость зон обуславливает и то обстоятельство, что носители заряда перемещаются очень медленно, а это в свою очередь приводит к сильным искажениям или поляризациям ионной решетки в окрестности движения носителя. Такой электрон, вместе с сопровождающей его движением поляризацией, должен рассматриваться как квазичастица, называемая «электростатическим поляроном». Аналогичным образом взаимодействие между магнитным моментом носителя заряда и моментами, локализованными на ионах решетки, приводит нас к концепции магнитного полярона. Если это взаимодействие очень сильное, то образуется полярон малого радиуса; проводимость в таком случае осуществляется перемещением прыжками (перескоками), а подвижность очень мала ($< 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$). Имеются веские аргументы для образования поляронов малого радиуса в некоторых магнитных полупроводниках, однако предложены также и другие модели с перескоковой проводимостью. Поляронная концепция будет обсуждена более детально в разделе IV.

Для получения экспериментального подтверждения того или иного механизма проводимости необходимо измерить подвижность носителей в хороших монокристаллах, концентрация примесей в которых известна достаточно точно. В магнитных полупроводниках мы сталкиваемся с двумя типами проблем. Во-первых, большинство из таких полупроводников характеризуется высокой концентрацией дефектов, если монокристаллы выращиваются из расплава, и, несмотря на то, что развита технология выращивания монокристаллов при низких температурах, четкий контроль свойств материала, как правило, затруднен. Во-вторых, хорошо разработанные методы измерения, подобные эффекту Холла, зачастую не дают необходимой информации, поскольку подвижность низка и, следовательно, требуются косвенные методы. Некоторые из них будут обсуждаться в разделе V.

Данная статья задумана как достаточно широкий обзор в области магнитных полупроводников и как таковой распадается на три основные части. Первая содержит обсуждение некоторых основных теоретических представлений, вторая — краткий обзор экспериментальных аспектов и заключительная, третья — обсуждение недавних исследований типичных соединений и возможных приложений.

II. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

В нашем дальнейшем обсуждении представляется удобным разделить магнитные полупроводники на три характерные группы, как это представлено в таблице. Вещества, попадающие в первую группу, суть простые антиферромагнитные соединения, подобные NiO , Cr_2O_3 , NiSe , содержащие ионы переходных металлов с частично заполненной d -зоной. Все

Классификация магнитных полупроводников
с указанием величины подвижности при 300°K

I. Антиферромагнетики	NiO (8), CoO (7), FeO (6), MnO (5), Fe_2O_3 (5), Cr_2O_3 (3); $\mu_d \leq 10^{-4} \text{ м}^2\text{в}^{-1}\text{сек}^{-1}$. Структура типа кристаллов каменной соли или корунда (число d -электронов приведено в скобках)
II. Ферримагнетики	Ферриты $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, гранаты $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\mu_d \leq 10^{-8} \text{ м}^2\text{в}^{-1}\text{сек}^{-1}$. Кубические решетки
III. Ферромагнетики	Халькогениды хромовых шпинелей CdCr_2Se_4 n -типа, $\mu_d \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ м}^2\text{в}^{-1}\text{сек}^{-1}$ Халькогениды европия: EuO , EuS , EuSe , $\mu_d \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ м}^2\text{в}^{-1}\text{сек}^{-1}$

эти окислы являются изоляторами, если только брать их достаточно чистыми и стехиометрического состава. Соединения II группы являются ферримагнитными изоляторами, содержащими $3d$ -ионы. Типичным примером являются здесь ферритовые шпинели, имеющие общую формулу MFe_2O_4 (где символ M означает какой-либо двухвалентный металл), и соединения, подобные железо-иттриевым гранатам, или же ЖИГ ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). В группу III входят ферромагнитные изоляторы. Она может быть в свою очередь разделена на две халькогенидные подгруппы, образуемые хромистыми шпинелями и двухвалентными редкоземельными металлами, подобными европию (Eu), соответственно.

Этот перечень никоим образом не полон. Мы опустили ферромагнитные изоляторы, такие, как SrBr_2 , и различные сложные структуры, подобные перовскитам (скажем, LaMnO_3). Не будут рассматриваться также и $3d$ -соединения, подобные VO_2 , V_2O_3 , NiS , обнаруживающие при некоторой критической температуре резкий переход из полупроводникового состояния в состояние с высокой проводимостью. Здесь имеются веские свидетельства тому, что некоторые из этих материалов являются полупроводниками с собственной проводимостью, с шириной запрещенной зоны порядка $0,2 \text{ эв}$, обусловленной либо электронной корреляцией, либо искажениями кристаллической структуры, а выше температуры перехода имеет место перекрытие зон, вследствие чего образуется полуметалл 1, 20в, 16, 46.

Кристаллические структуры, сведенные в таблицу, являются типичными соединениями, в которых связь носит в основном ионный характер. По этой причине каждый анион (O^{2-} , S^{2-} и т. п.) образует замкнутую оболочку, присоединяя к себе s -, а иногда и $3d$ -электроны катионов. Внешние электронные конфигурации катиона характеризуются в таком случае формулой $3d^n 4s^0$, где n пробегает значения от нуля (как в TiO_2) до девяти

(как в CuO). Для двухвалентных редкоземельных элементов внешние конфигурации даются формулой $4f^r 5s^2 5p^6 5d^0 6s^0$, где $r = 7$ для Eu^{2+} , а максимальная величина r есть 14. Магнитный момент, ассоциируемый с каждым катионом, близок к тому значению, которое можно ожидать, если исходить из числа неспаренных спинов $3d$ -оболочки ионов переходных металлов или же его значения для свободного иона в случае редкоземельных ионов.

Полупроводниковый характер поведения в большинстве соединений таблицы зависит от наличия валентных состояний с изменением валентности. Эти последние могут быть созданы либо химическими присадками, либо изменением процентного соотношения между кислородом и металлом

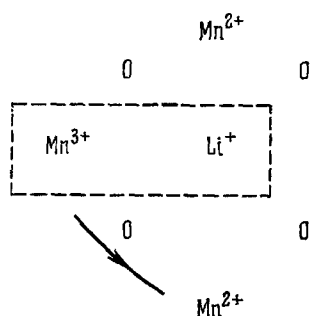
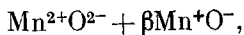


Рис. 1. Дырка Mn^{3+} , связанная в MnO с акцепторным ионом Li^+ .

в соединении. Так, например, если в MnO вместо некоторых ионов Mn^{2+} введены ионы Li^+ , то для сохранения общей электронной нейтральности должны возникнуть ионы Mn^{3+} . Комплекс $\text{Li}^+ - \text{Mn}^{3+}$ образует диполь (рис. 1). Когда Mn^{3+} -состояние (или дырка) термически ионизируется из центра Li^+ , то оно может перемещаться в кристалле, приводя к проводимости p -типа. Такого типа рассуждения являются в достаточной степени общими.

Все вышеперечисленные кристаллические структуры можно себе представить как плотноупакованные регулярные расположения анионов большого радиуса, в которых относительно небольшие катионы занимают междоузлия, обладающие октаэдрической или же более низкой симметрией. Расстояния между катионами довольно велики ($\sim 3 \cdot 10^{-8}$ см) по сравнению с радиусом орбит $3d$ -состояний ($\sim 5 \cdot 10^{-9}$ см), и прямое перекрытие $3d$ -орбиталей ближайших катионов обычно весьма мало. Однако косвенное перекрытие посредством анионов намного более существенно, и оно приводит к так называемому косвенному магнитному взаимодействию между катионами. $4f$ -электроны редкоземельных ионов сильно связаны в состояниях с радиусами волновых функций $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ см, и располагаются они в основном ближе к ядру, чем $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочки. Магнитное взаимодействие между $4f$ -ионами в твердом теле слабо, поскольку оно экранируется этими внешними электронами.

Ковалентность и магнитная структура. Хотя в данном обзоре и не будут обсуждаться детали косвенного магнитного взаимодействия, представляется существенным отметить, что этот механизм следующим образом связан с эффектом ковалентной связи²¹. В окисле, подобном MnO , для $2p$ -электронов иона кислорода имеет место тенденция проникать в вакантное $3d$ -состояние металла, располагая в нем свой спин противоположно спину d -электрона, уже присутствующего в катионе. Результирующая конфигурация может быть схематически представлена как суперпозиция двух конфигураций:



где $\beta < 1$. Таким образом, спин катиона уменьшается, а в кислороде возможно появление неспаренного спина. Если два катиона переносят неспаренный спин в одно и то же состояние кислорода, то эти спины ориентированы там антипараллельно, поскольку должен быть выполнен принцип Паули. Эта схема иллюстрируется рис. 2. Следовательно, в этом случае ковалентная связь приводит к антиферромагнитному взаимодействию

между катионами; другие типы перекрытия могут дать слабое ферромагнитное взаимодействие. Недавние опыты по дифракции нейтронов ¹³ на NiO и MnO показали, что спин и формальная величина ионного заряда 2⁺ в катионах уменьшены благодаря ковалентности примерно на 10%.

Все это означает, что волновые функции *d*-электронов до некоторой степени смешиваются или гибридизуются с волновыми функциями 2*p*-электронов и *d*-электроны принимают участие в химической связи. Для 4*f*-электронов этот эффект намного меньше. О ковалентности в магнитных полупроводниках известно немного, однако можно ожидать, что она возрастает по мере уменьшения электроотрицательности аниона в ряду O, S, Se, Te. Некоторое возможное влияние на электрические свойства будет обсуждено ниже.

В ферромагнетике EuSe существенную роль играют такие другие механизмы магнитного взаимодействия: прямой обмен между 4*f*-ионами и косвенный обмен посредством электронов проводимости.

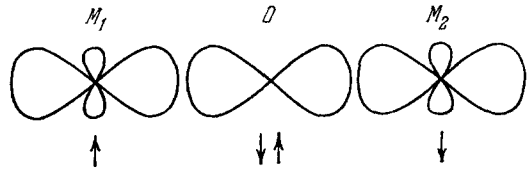


Рис. 2. Типичная схема орбиталей (*dp* — *pσ* — *dσ*), участвующих в 180°-ном процессе сверхобмена между двумя ионами металлов *M*₁ и *M*₂ в 3*d*-окисле.

Стрелки указывают направление переданного спина.

III. ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Электрические свойства магнитных полупроводников зависят в первую очередь от энергетических состояний *d*- и *f*-электронов. Простая ионная модель указывает на то, что волновые функции этих электронов в кристалле перекрываются очень слабо и энергетические уровни их образуют узкие зоны или же отвечают локализованным состояниям;

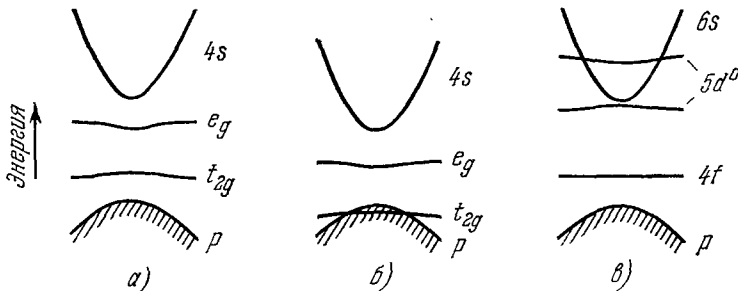


Рис. 3. Схема зависимости энергии от волнового вектора для различных типов магнитного полупроводника с указанием относительного расположения *d*- и *f*-состояний. Показаны эффекты расщепления, обусловленные кристаллическим полем; однако аналогичные эффекты, вызванные корреляцией, спин-орбитальным взаимодействием и магнитным обменом, опущены. а) Кубические 3*d*-окислы и ферриты; б) CdCr₂Se₄; в) редкоземельные халькогениды, например EuSe.

внешние 2*p*- и 4*s*- (или 6*s*-) состояния взаимодействуют намного сильнее и образуют широкие энергетические зоны. Оптические измерения указывают на то, что в большинстве магнитных окислов, являющихся изоляторами, энергетическая щель между связывающими и разрыхляющими орбиталями, образуемыми *p*- и *s*-состояниями, имеет ширину от 5 до 10 эв, а 3*d*-или же 4*f*-уровни попадают внутрь этой энергетической щели. Это иллюстрируется рис. 3, а и в. Для некоторых соединений, подобных MnTe и CdCr₂Se₄, постулирована схема энергетических уровней, подобная той, что изображена на рис. 3, б. В ней некоторые из 3*d*-уровней перекрываются

с p -зоной. Во всех случаях $3d$ - и $4f$ -уровни модифицированы: 1) электростатическим полем аниона (например O^{2-}), 2) перекрытием волновых функций катионов и 3) эффектами магнитного обмена; все эти эффекты будут рассмотрены ниже.

1. **Р а с щ е п л е н и е к р и с т а л л и ч е с к и м п о л е м.** В свободных ионах переходных металлов имеются пять $3d$ -орбиталей с одной и той же энергией, каждая из которых характеризуется дополнительным двукратным вырождением из-за спина. В кубическом кристалле, подобном NiO , соответствующий уровень расщепляется интенсивным электрическим полем, создаваемым шестью ионами O^{2-} , окружающими каждый ион Ni^{2+} , что приводит к следующей картине уровней: шесть e_g -уровней расположены выше трех t_{2g} -уровней (см. рис. 3, а). Во многих $3d$ -окислах расщепление порядка 1 эв. Более детальный разбор¹ показывает, что двукратное спиновое вырождение d -орбиталей не может быть снято эффектами, подобными спин-орбитальному взаимодействию. В редкоземельных соединениях расщепление энергетического вырождения уровней $4f$ -электронов полем в кристалле намного меньше ($\sim 0,1$ эв), однако незаполненные $5d$ -состояния расщепляются по большей части таким же образом, как $3d$ -состояния в окислах (см. рис. 3, в).

Разберем теперь заполнение d -орбиталей в NiO . Катион здесь имеет восемь d -электронов, шесть из них занимают все t_{2g} -уровни, на долю e_g -уровней остаются два электрона. Согласно зонной теории Блоха — Вильсона, в кристаллической структуре, образованной N одновалентными атомами с одним атомом на элементарную ячейку, образуется зона с $2N$ состояниями. Таким образом, e_g -электроны в NiO должны были бы образовать полупустую зону, что имело бы своим следствием возникновение у этого соединения металлических свойств, т. е. не исчезающей проводимости при $T \rightarrow 0$ независимо от ширины зоны. Однако чистый NiO является изолятором. В принципе, обменное поле в антиферромагнитной фазе NiO могло бы расщепить e_g -состояние на пустую и целиком заполненную зоны (см. ниже). Во многих антиферромагнитных окислах возникают небольшие искажения структуры, обуславливающие понижение симметрии ниже T_N , и в некоторых случаях¹ это приводит к расщеплению d -зон благодаря явлениям типа эффекта Яна — Теллера. Однако ни одно из вышеприведенных соображений нельзя привлечь для объяснения причины возникновения у соединения свойств изолятора при температурах выше температуры Нееля.

Блоховская теория отказывается работать и в ряде других случаев, когда мы пытаемся разобраться в причинах, обуславливающих наличие у многих других соединений переходных металлов (в таблице) основного состояния неметаллического типа. Однако существование полупроводниковых свойств указывает на то, что d -уровни несколько перекрываются. Следовательно, налицо изолятор не по той простой причине, что $3d$ -ионы далеко отстоят друг от друга, а в большей степени из-за того, что, как это было указано Моттом^{20a}, особую роль здесь играет кулоновское отталкивание между электронами.

2. **Э л е к т р о н н ы е к о р р е л я ц и и.** Мотт^{20a, 6} обсудил условия, при которых кулоновское взаимодействие между носителями тока могло бы привести к их локализации и отсутствию проводимости. Он рассмотрел простую кубическую решетку с периодом a , состоящую из N одноэлектронных (водородных) атомов.

Согласно зонной модели Блоха, имеется $2N$ периодических волновых функций, описывающих состояния в первой зоне, общего вида

$$\psi = \exp(ikx) V_k(x); \quad (1)$$

здесь $V_k(x)$ — периодическая функция с периодом решетки и k — волновой вектор. Нижняя половина зоны заполнена, что обуславливает металлические свойства. Перемещаясь в кристалле, электроны уменьшают свою кинетическую энергию на величину, зависящую от ширины зоны W . Однако наличие металлической проводимости в этой модели означает существование «ионных» флуктуаций типа H^+H^- , в которых два электрона с антипараллельными спинами локализируются на одном и том же атоме (рис. 4, а). Поскольку эти электроны из-за кулоновского взаимодействия отталкиваются, энергия такого состояния возрастает. Обозначим среднюю

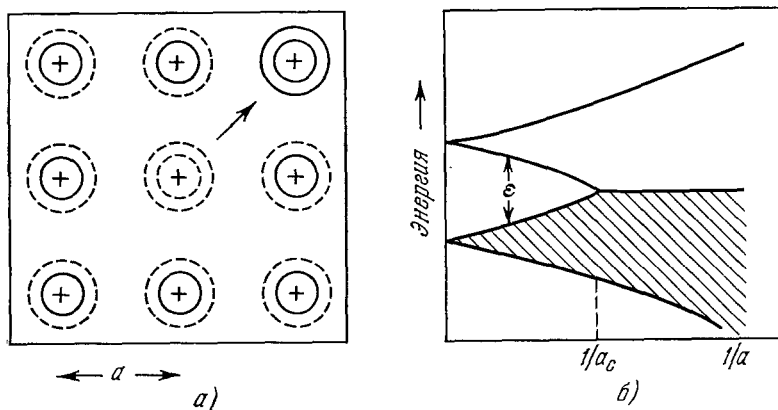


Рис. 4. а) Водородная решетка с одной H^+H^- -конфигурацией. Штриховые линии представляют пустые орбитали, сплошные линии — занятые орбитали. б) Расщепление узкой зоны проводимости, рассмотренное Хаббардом. (Заштрихованная область отвечает занятым состояниям; a — параметр решетки.)

величину этого кулоновского взаимодействия на атом через I . Энергия отталкивания между электронами с параллельными спинами менее существенна по той причине, что в этом случае из-за принципа Паули электроны находятся далеко друг от друга. Металлическое состояние стабильно до тех пор, пока $I < W$.

Однако, если W мала, кулоновское отталкивание I доминирует и электроны обнаруживают тенденцию находиться подальше друг от друга. Мотт показал, что в этом случае энергия отталкивания оказывается минимальной при локализации в точности одного электрона на каждом центре. Это дает непроводящее состояние при $T = 0$, которое иногда называют моттовским изолятором. Следовательно, выбор между проводящим и непроводящим основными состояниями зависит от отношения между величинами кинетической и кулоновской энергий.

Формальные «многочастичные» расчеты Хаббарда (см. ¹) показали, каким образом кулоновский член (или I) может привести к возникновению запрещенной зоны шириною ϵ между занятыми и незанятыми состояниями в середине s -зоны (см. рис. 4, б). Щель на этой диаграмме монотонно уменьшается, исчезая при $a \rightarrow a_c$, однако поведение в окрестности a_c усложнено эффектом образования экситона *), который не рассматривался в теории Хаббарда (см. ²⁰⁶).

Мы видим, что для изолятора, подобного CoO , мотт-хаббардовская щель ϵ равняется энергии порождения пары ионов $Co^+ - Co^{3+}$ в чистом

*) Экситон образуется зонной электронно-дырочной парой, которая, перемещаясь через кристалл, переносит энергию, но не заряд. В рассматриваемой водородной решетке экситонные эффекты обуславливаются кулоновским притяжением между ионами H^+ и H^- (см. рис. 4, а).

материале. Оценить ϵ довольно затруднительно, однако для многих $3d$ -окислов, перечисленных в таблице, она составляет величину порядка нескольких электрон-вольт. В соединениях, обнаруживающих переход металл — изолятор, ϵ может быть меньше 1 эв ^{20в}. Эффекты ковалентной связи обнаруживают тенденцию к уменьшению хаббардовской щели, поскольку p -электроны могут как бы приспосабливать свое перекрытие и стремятся нейтрализовать избыточный заряд, например, на ионах Co^+ и Co^{3+} .

В примесных магнитных полупроводниках энергия рождения свободного носителя заряда намного меньше. Так, в частности, энергия ионизации центра $\text{Li} - \text{Co}^{3+}$ порядка $0,4 \text{ эв}$. Перемещение свободного носителя (или же Co^{3+} -дырки) через решетку не связано с локализацией двух электронов проводимости на одном центре, как это имеет место в случае рис. 4, а, и корреляционный член (I) не должен возникать. Свободный носитель имеет возможность перейти на большое число доступных для него эквивалентных решеточных мест, и можно представлять себе дело так, как будто он перемещается в узкой зоне. Однако это приближение пренебрегает поляронными эффектами, которые будут обсуждены в разделе IV.

3. Магнитный обмен. В магнитоупорядоченном кристалле носитель заряда находится в периодическом потенциале, который можно представить как сумму двух частей:

$$V = V_{es} + V_{ex}; \quad (2)$$

здесь V_{es} — электростатическая часть потенциала, обусловленная ионами решетки, а V_{ex} — его обменная компонента, возникающая из-за взаимодействия между спином носителя и спинами ближайших к нему $3d$ - или $4f$ -ионов.

В антиферромагнитном кристалле период V_{es} в два раза превышает период V_{ex} . Следовательно, в NiO уменьшается вдвое объем первой зоны Бриллюэна, и, в принципе, это могло бы привести к изолятору, если бы обменное расщепление было большим по сравнению с полной шириной зоны *). Однако на самом деле NiO и другие $3d$ -окислы обнаруживают лишь небольшое изменение своей электропроводности при температуре Нееля T_N .

В ферромагнитном полупроводнике, подобном EuO , энергия введенного в кристалл электрона проводимости (или дырки) со спином, параллельным намагниченности, должна отличаться от вклада электрона с антипараллельным спином. Приближенная формула для энергии этого электрона есть

$$E = (\hbar^2 k^2 / 2m^*) - J' S_1 S_2; \quad (3)$$

здесь m^* — эффективная масса, J' — гейзенберговская обменная константа, а S_1 — спин на $3d$ - или $4f$ -ионе. S_2 есть спин электрона и равен $\pm 1/2$. Таким образом, зона расщепляется, и та ее часть, где спины электронов параллельны спинам атомов, имеет меньшую энергию. Ширина

*) Такая простая картина влияния спин-электронного взаимодействия на электронный спектр в антиферромагнитных полупроводниках, сводящаяся лишь к расщеплению зонного спектра, была бы справедлива лишь при фиксированных ориентациях спинов атомов. Приближенно она может быть применима только при предельно слабом взаимодействии. При обычных достаточно больших значениях константы взаимодействия необходимо учитывать переориентацию спинов вблизи электрона, приводящую к его автолокализации и образованию квазичастиц нового типа. В результате характер влияния этого взаимодействия на электронный спектр существенно изменяется. (Прим. ред.)

зоны, определяемая кинетической энергией, приближенно равна

$$J = \hbar^2 \pi^2 / 2m^* a^2, \quad (4)$$

где a — межатомное расстояние.

Формула (3) справедлива лишь при $T = 0$; при конечных температурах спины становятся разупорядоченными, и дальний магнитный порядок полностью исчезает при температуре Кюри T_C . Если J в формуле (4) велико по сравнению с обменной энергией в (3), то электроны рассеиваются на спиновом беспорядке и сопротивление растет, когда $T \rightarrow T_C$, как это показано ниже на рис. 6, 2. Этот эффект хорошо известен в ферромагнитных металлах, подобных гадолинию²⁹. Однако если J мало по сравнению с обменной энергией, избыточный электрон может сильно взаимодействовать с локализованными моментами, образуя спиновый полярон *).

IV. ПОЛЯРОНЫ

Наше обсуждение в разделе III (электронная корреляция, магнитный обмен) привело к заключению, что, хотя d - либо f -уровни расщепляются электронной корреляцией и магнитным обменом, все же можно считать, что избыточный электрон перемещается в узкой зоне. Ниже обсуждается движение такого носителя заряда с точки зрения образования полярона.

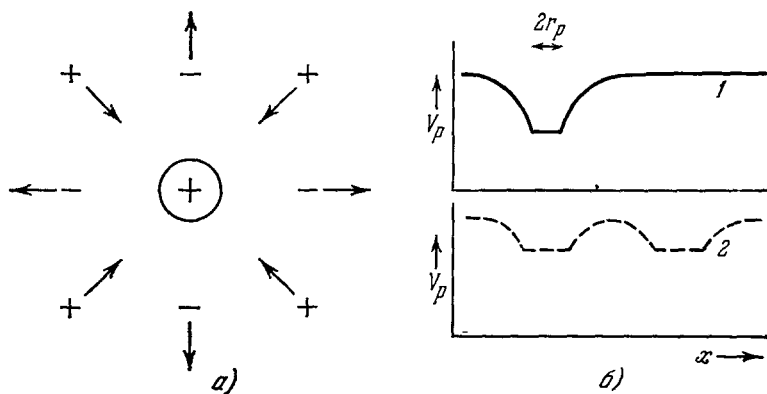


Рис. 5. а) Поляронное искажение решетки вокруг электрона, захваченного у катионного центра. б) Поляризационная потенциальная яма в невозбужденном состоянии (1).

Схематично показан случай возбужденного состояния с двумя ямами, при котором возможно туннелирование электрона (2).

1. Электростатические поляроны. Рассмотрим медленные электроны в ионном кристалле. Положительные ионы вблизи носителя смещаются по направлению к нему, а отрицательные ионы — по направлению от него, как это показано на рис. 5, а. В результате электростатическая потенциальная энергия (в джоулях) другого электрона, находящегося на расстоянии r от этого электрона, дается формулой

$$-e^2 / 4\pi\epsilon_0 K_0 r,$$

*) Это утверждение не вполне точно. Даже если кинетическая энергия J велика по сравнению с обменной энергией J' , при отличных от нуля температурах в случае $J' \gg kT_C$ влияние спин-электронного взаимодействия не сводится просто к рассеянию носителей тока, но может приводить к возникновению особого типа автолокализованных — флуктуонных состояний. Подробнее эти состояния обсуждаются в дополнении. (Прим. ред.)

где K_0 — статическая относительная диэлектрическая проницаемость. Однако если бы ионы оставались в фиксированных положениях недеформированной решетки и не смещались, то потенциальная энергия давалась бы формулой

$$-e^2/4\pi\epsilon_0 K_\infty r,$$

где K_∞ — относительная диэлектрическая проницаемость на высоких частотах (при которых поляризация ионов решетки не может следовать за прилагаемым переменным полем). Таким образом, смещение ионов обуславливает возникновение потенциальной ямы вида

$$V_p = -e^2/4\pi\epsilon_0 K_p r, \quad (5)$$

где

$$K_p^{-1} = K_\infty^{-1} - K_0^{-1}.$$

Это проиллюстрировано на рис. 5, б, 1, где r_p — эффективный радиус потенциальной ямы и определяется минимизацией полной кинетической и потенциальной энергии. Имеют место два предельных случая:

а) *Полярон большого радиуса*. Превалирует кинетическая энергия и $r_p > a$, где a — межатомное расстояние. Электрон движется в зоне, и его эффективная масса увеличивается на небольшой множитель *).

б) *Полярон малого радиуса*, $r_p < a$. Электрон локализуется у отдельного иона.

Поляризационная энергия (в джоулях) полярона малого радиуса приближенно дается формулой

$$W_p = -e^2/8\pi\epsilon_0 K_p r_p. \quad (6)$$

Условием образования полярона малого радиуса является выполнение следующего неравенства²:

$$2J < W_p, \quad (7)$$

где J дается формулой (4) и является шириной зоны жесткой решетки. Таким образом, мы вновь приходим к тому, что локализация зависит от относительных величин кинетической и кулоновской энергий. Для 3d-окислов W_p примерно равна 1 эв, что составляет $1,6 \cdot 10^{-19}$ дж.

Холстейн и др. (см. ²) провели детальное теоретическое исследование полярона малого радиуса. При высоких температурах он перемещается от одного узла к другому при помощи термически-активных перескоков. Тепловые флуктуации создают в определенные моменты времени одинаковые искажения решетки на соседних узлах, и электрон туннелирует из одного узла в другой, как это представлено на рис. 5, б. Проводимость здесь полностью аналогична случайному процессу диффузии, и дрейфовая подвижность дается формулой

$$U = U_0 \exp(-W_H/kT), \quad (8)$$

где

$$U_0 = ea^2 v/kT \approx 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1} \text{ сек}^{-1};$$

здесь a — межатомное расстояние в решетке, а v — фононная частота ($\sim 10^{13}$ гц); W_H — энергия активации для перескока полярона; она меньше, чем $W_p/2$. Следовательно, дрейфовая подвижность растет с температурой, но всегда остается очень малой.

*) Фактически при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии инерционность полярона большого радиуса в значительной степени связана с «фононной шубой» и его эффективная масса может на 1—3 порядка превысить массу электрона проводимости в недеформированной решетке. (Прим. ред.)

Из теории следует также, что при низких температурах электрон ведет себя как тяжелая частица, перемещающаяся в узкой зоне. Он туннелирует через кристалл, перенося с собой при этом свое облако поляризации. Эффективная масса полярона дается при этом следующим выражением:

$$m = m^* \exp \gamma, \quad (9)$$

где константа взаимодействия равна

$$\gamma \approx W_H / \frac{\hbar \omega_0}{2}; \quad (10)$$

здесь m^* — эффективная масса электрона в несжимаемой решетке и ω_0 — частота оптических фотонов. Ширина поляронной зоны дается формулой

$$2J_p = 2J \exp(-\gamma). \quad (11)$$

Таким образом, образование полярона может приводить к сильному уменьшению ширины зоны. Зонная подвижность уменьшается с повышением температуры, и при некоторой температуре T' возможен непрерывный переход от зонной проводимости к перескоковой (рис. 6, а). По оценке

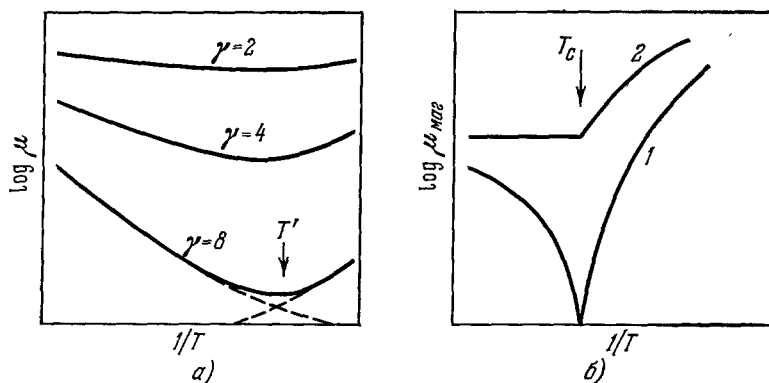


Рис. 6. а) График показывает характерный вид дрейфовой подвижности полярона малого радиуса, предсказанный Холстейном, в режимах зонной и перескоковой проводимости. б) 1 — дрейфовая подвижность для магнитного полярона малого радиуса в ферромагнитном полупроводнике (схематично) (T_C — температура Кюри). 2 — рассеяние на спиновом беспорядке вблизи T_C в модели широких зон.

Холстейна T' равна примерно $\theta/2$, где $\theta = \hbar \omega_0/k$. Однако недавние теоретические оценки⁶ указывают на значения много меньшие. На практике же узкая зона может быть уничтожена аperiодическим потенциалом, возникающим из-за наличия в кристалле заряженных примесей^{4а}.

2. Спиновые поляроны. Мы уже упомянули выше в разделе III (магнитный обмен), что в ферромагнетике имеет место обменное взаимодействие между спином электрона проводимости и спинами ионов решетки. При $T = 0$ полная энергия ниже при параллельных спинах электрона и ионов. При отличных от нуля температурах ионные спины характеризуются определенной разупорядоченностью, однако медленный электрон обнаруживает тенденцию поляризовать ионные спины, находящиеся по соседству с ним, увеличивая степень ферромагнитного упорядочения. Если зона достаточно узка, электрон будет захвачен ферромагнитным спиновым кластером, для его перемещения требуется некоторая энергия активации. Эта квазичастица (электрон + спиновая поляризация

соседних с ним ионов) называется спиновым поляроном и во многом аналогична электростатическому полярону.

Различные авторы^{33, 34} рассмотрели взаимодействие между носителем тока и спиновыми волнами в рамках представлений о поляроне малого радиуса. Они нашли, что ширина зоны уменьшается экспоненциально по закону, даваемому формулой (11), а перескоковая подвижность дается выражением, сходным с уравнением (8). Однако концепция спиновых волн ограничена областью низких температур и не существует адекватных схем, пригодных для области температур вблизи T_c . Мисфессель и Маттис¹⁹ предположили, что для спинового полярона W_H в выражении (8) в грубом приближении пропорциональна парамагнитной восприимчивости ($\chi_{\text{пар}}$), поскольку эта энергия должна зависеть от того, в какой мере решеточные спины можно построить параллельно спину носителя. В ферромагнетике $\chi_{\text{пар}}$ исчезает при низких и высоких температурах и достигает максимума вблизи T_c . Следовательно, подвижность магнитных поляронов малого радиуса должна была бы обладать четко проявляющимся минимумом при $T = T_c$, вид которого качественно передан на рис. 6. Недавно эта концепция была использована при рассмотрении переноса в EuSe, легированном Gd, что будет обсуждено ниже. Спин-поляронные эффекты могут быть возможны также в антиферромагнитных кристаллах^{4 *}.

3. Зонная или перескоковая проводимость? Является механизм перемещения полярона зонным или перескоковым, зависит от ширины зоны в несжимаемой решетке J (см. неравенство (7)). Однако в настоящее время теория сама по себе может предсказать, возникает ли полярон малого радиуса в каком-либо конкретном кристалле.

В магнитных полупроводниках весьма трудно оценить соответствующие значения J . Волновые функции d -состояний гибридизируются, и основное перекрытие носит непрямой характер, как это было обсуждено в разделе II. «Размер» d -орбит увеличивается при наличии ковалентной связи. Для NiO данные, полученные для антиферромагнитной фазы, позволяют заключить, что J примерно равно 0,1–0,3 эв, приводя в формуле (4) к $m^* \sim (1 - 3) m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Однако интегралы перекрытия для носителя заряда (например, Ni^{3+} -дырки) могут оказаться и больше, поскольку трехвалентные ионы характеризуются большей величиной ковалентной связи, чем двухвалентные ионы. Помимо этого, J для носителя может модифицироваться правилами отбора для спина (см. раздел VI).

Если для описания поведения носителей заряда справедлива зонная картина (волновая функция описывается формулой (1)), то дебройлевская длина волны носителя ($\lambda = \hbar/\text{импульс}$) не может быть меньше средней длины свободного пробега. Это условие эквивалентно неравенству¹⁹

$$U \geq e\hbar/6m^*kT. \quad (12)$$

Для $m^* = m_0$ и $T = 300^\circ \text{K}$ это дает $U > 10^{-3} \text{ мэв}^{-1}\text{сек}^{-1}$. Следовательно, окислы с $U < 10^{-4} \text{ мэв}^{-1}\text{сек}^{-1}$ весьма близки к этому пределу, если только m^* не больше $10m_0$.

На практике поэтому основным свидетельством в пользу перескокового механизма является обычно экспериментальное наблюдение вязкой подвижности и наличие некоторой энергии активации (W_H) в соответствии с формулой (8). Необходимо, однако, подчеркнуть, что само по себе

*) Картина образования автолокализованных состояний носителей тока в магнитных полупроводниках, возникающих в результате обменного взаимодействия электрона проводимости с магнитными ионами, фактически оказывается более сложной, чем изложено в этом разделе (см. дополнение). (Прим. ред.)

это еще не является доказательством того, что W_H обусловлена поляронами малого радиуса. Описаны и различные другие модели с перескоковой проводимостью. Например, локализация носителя может быть обусловлена случайным потенциалом, возникающим из-за наличия заряженных примесей. Энергия активации для перескоков полярона увеличивается в таком случае на $W_D/2$, где W_D есть средний уровень хаотического потенциала между центрами локализации⁴⁰. Процесс перескока, подобный Co^{3+} (большой спин) $\rightarrow Co^{3+}$ (малый спин), может также частично определяться дополнительной энергией активации, связанной с внутренним перераспределением d -электронов⁵. И наконец, отметим, что сильное ян-телеровское искажение решетки, ассоциируемое с некоторыми $3d$ -ионами (например, Mn^{3+}), может привести к эффекту захвата носителя, напоминающего образование полярона малого радиуса.

V. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ

Перейдем теперь к экспериментальным результатам исследования магнитных полупроводников.

1. **Выращивание кристаллов.** Типичные магнитные полупроводники характеризуются высокими температурами плавления ($\sim 2000^\circ K$) и, как правило, нестехиометрическим составом образцов, выращенных из расплава. Парциальное давление кислорода, при котором данный окисел стабилен, зависит, вообще говоря, от температуры, так что возможны изменения в составе при охлаждении, если не производится тщательный контроль окружающей атмосферы. Хотя некоторые $3d$ -окислы и ферриты можно приготовить из расплава, выращивание при более низких температурах дает обычно много лучшие кристаллы. Опишем теперь два общих метода выращивания кристаллов.

а) *Метод расплавленных флюсов.* Процесс заключается в выращивании из раствора, в котором растворителем служит расплавленная соль, подобная фториду свинца или борату бария. Эти растворители плавятся в области $800\text{--}1000^\circ K$, и рост кристалла имеет место в области $1300\text{--}1500^\circ K$. Различные методики описаны в обзоре Уайта³².

В простейшей установке ненасыщенный раствор из кристаллических ингредиентов медленно охлаждается до тех пор, пока он не станет пересыщенным. Первичные образующиеся кристаллиты действуют как ядра конденсации, и требуется скорость охлаждения в один градус Кельвина в час или менее, чтобы минимизовать число таких центров конденсации. Даже при этих условиях мы имеем зачастую в итоге большое количество маленьких кристалликов, размеры ребра которых лишь порядка $1\text{--}2\text{ мм}$. Этот метод обычно используется для ферритов и гранатов, и им могут быть получены кристаллы с размером ребра в несколько сантиметров, если использовать расплав объемом в несколько сотен кубических сантиметров.

Кристаллы, выращенные из флюса, могут быть зачастую улучшены и по размеру, и по качеству введением кристаллических зародышей, обычно непосредственно под поверхностью расплава в области его самой холодной точки. Избыток кристаллического ингредиента наносится на дно тигля, которое, как правило, на $10\text{--}20^\circ K$ теплее, чем верх, и материал переносится в растворе посредством конвекции. В более замысловатой модификации метода тигль и держатель зародышей вращаются и кристалл медленно вытягивается из расплава²⁷.

Общим дефектом, встречающимся в кристаллах, выращенных из флюсов, является образование в них включений растворителя. В настоящее

время нет возможности регулировать условия выращивания таким образом, чтобы избежать появления этих включений.

б) *Химический перенос*. Принципиальная схема установки проиллюстрирована на рис. 7. Ингредиенты (*A*) выращиваемого кристалла смешаны с реагентом, осуществляющим перенос (*B*), и помещены на одном из концов откачанной трубки. *A* и *B* реагируют при температуре T_2 , образуя летучую specie, которая диффундирует вдоль трубки и разлагается при более низкой температуре T_1 , давая в осадке материал *A*. Йод и ангидридная HCl являются общеупотребительными переносчиками агентами, AsCl непрерывно протекает в «открытой» системе. Теория и техническая методика процесса химического

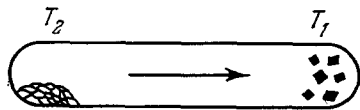


Рис. 7. Выращивание кристалла с помощью химического переноса.

переноса были описаны Шефером²⁵. Обычно этим методом выращиваются кристаллы редкоземельных соединений, однако затруднительно выращивать кристаллы с ребром более 1—2 мм.

Главной проблемой и здесь является проблема ограничения нуклеации. Одно решение было предложено Шольцем и Клуковом²⁶ и состояло в том, чтобы периодически обращать разницу температур между источником вещества и областью роста. Когда область роста более горячая, испаряться будут предпочтительно малые кристаллы. В таком случае для дальнейшего роста могут быть отобраны определенные зародыши. Этот метод дает кристаллы высокого качества, но очень малопродуктивен.

Другая возможность заключается в использовании подложки, индуцирующей рост отдельного кристалла²³. Большое число Zr -окислов и ферритов было приготовлено экспитаксиальным выращиванием на пластинках MgO с использованием гидролиза из парообразной фазы металлических бромидов. Типичными являются осадки до 100 мм толщиной. На этом пути удалось получить хорошие стехиометрические кристаллы, однако весьма трудно менять их проводимость примесями.

2. *Электрические исследования*. Главной целью электрических исследований является определение дрейфовой подвижности (u_d) и ее температурной зависимости. Для полупроводников, характеризующихся низкой подвижностью и высоким сопротивлением, наиболее прямым методом является инжектирование носителей и измерение времени их пролета²⁸. Этот метод был применен с большим успехом к молекулярным и органическим полупроводникам, однако в магнитных полупроводниках короткое время жизни носителей сильно ограничивает возможность его использования.

Наиболее общим косвенным приемом для получения u_d является измерение проводимости σ и термоэлектродвижущей силы θ . Если проводимость связана лишь с одним типом носителей, таких, как электроны, то

$$\sigma = ne u_d. \quad (13)$$

Концентрация электронов n (м^{-3}) может быть получена из формулы

$$\theta = \frac{k}{e} \left[\ln \left(\frac{N_d}{n} - 1 \right) + \alpha \right]; \quad (14)$$

здесь N_d — плотность состояний уровней проводимости, и для прыжковой модели

$$N_d = 2N_{\text{ион}}, \quad (15)$$

где $N_{\text{ион}}$ — плотность катионных мест. Множитель 2 возникает из-за спинового вырождения и может меняться; α в уравнении (14) есть кине-

тическая энергия, переносимая движущимся носителем, в единицах kT . Хотя обычно считается, что в полупроводниках с малой подвижностью α мала (< 1), имеет место определенное разногласие относительно величины ее точного значения ^{4a}.

В полупроводниках с широкой зоной имеет место эффект Холла, объясненный действием силы Лоренца на носители, и это дает прямой способ определения плотности носителей. Константа Холла равна

$$R_0 = r/ne, \quad (16)$$

и холловская подвижность дается формулой

$$u_H = R_0 \sigma. \quad (17)$$

Поскольку r близко к единице, u_H близко к u_d .

Такая простая ситуация не имеет места в магнитных полупроводниках. Если материал обладает спонтанной намагниченностью M , возникает дополнительный эффект Холла за счет добавочного рассеяния носителей, когда меняется магнитная доменная структура при приложении магнитного поля. Полная холловская э. д. с. дается формулой

$$E_H = I (R_0 B + R_1 M). \quad (18)$$

Член R_1 может превосходить R_0 на множитель 10^4 , в связи с чем измерение R_0 становится весьма затруднительным. В антиферромагнитных полупроводниках этой проблемы не возникает. Холловская подвижность вплоть до значений $\sim 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ может быть измерена, если использовать современные нановольтметры постоянного тока.

К сожалению, в полупроводниках с низкой подвижностью константа Холла R_0 не имеет достаточно простой интерпретации. Холстейн показал, что вероятность прямого перескока между двумя центрами P_{12} не модифицируется магнитным полем, однако если возможен непрямой переход, в котором участвует третий центр, то P_{12} модифицируется и эффект Холла оказывается возможным. Это типично квантовый интерференционный эффект. Такое событие требует одновременного совпадения энергии всех трех центров, и температурная зависимость u_H может грубо оцениваться по формуле $\exp(-W_H/3kT)$ (ср. (8)). Однако величина и знак u_H зависят от геометрии центра и других факторов (см. ^{4a}), и пока еще не существует теории, справедливой для d -состояний. Некоторые антиферромагнитные полупроводники обнаруживают необычное изменение знака холловской подвижности при температуре Нееля (раздел VI), которое еще не получило исчерпывающего объяснения *).

Недавно для получения информации относительно механизма проводимости в магнитных полупроводниках был использован эффект Мёсбауэра. Наиболее успешным экспериментом оказался эксперимент Беркуца и др. ⁷ на Eu_3S_4 . Ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} дают различные пики в мёсбауэровском спектре. Следовательно, по ширине адсорбционного пика могут быть определены характеристическое время τ , которое электрон проводит у определенного иона Eu^{2+} , и его температурная зависимость. Найдено, что τ меняется с температурой экспоненциально, как и ожидалось из механизма перескоковой проводимости с энергией активации

*) При образовании автолокализованных состояний в антиферромагнетиках, связанных с обменным спин-электронным взаимодействием, эффект Холла может существенно усложниться. В настоящее время отсутствует теория этого эффекта (как и эффекта Холла в ферромагнитных полупроводниках с сильным спин-электронным взаимодействием). (Прим. ред.)

$0,24 \pm 0,03$ эв. Эта энергия хорошо согласуется с результатами, полученными из измерений электропроводности: $0,22 \pm 0,01$ эв. Таким образом, Eu_2S_4 является редким примером магнитного полупроводника, в котором перескоковый механизм был подтвержден независимыми измерениями.

VI. АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ 3d-ОКИСЛЫ

В этом разделе мы коснемся некоторых недавних экспериментальных данных по типичным магнитным полупроводникам.

NiO и другие окислы. Весьма интенсивно изучается полупроводник p -типа NiO , легированный литием. Первые исследователи нашли из измерений сопротивления и термоэлектродвижущей силы, что подвижность весьма мала ($\mu \ll 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$), а энергия активации перескока составляет примерно 0,1 эв или больше при комнатной температуре. Недавние исследования, проведенные на образцах, в которых

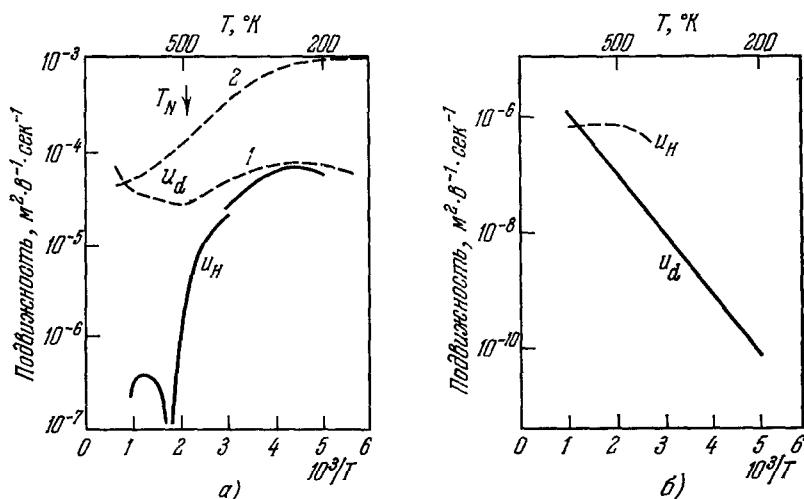


Рис. 8. а) Холловская подвижность (μ_H) и дрейфовая подвижность (μ_d) в NiO , легированном Li (см. ^{4а}). 1 — μ_d определена в предположении, что N_d в формуле (14) постоянна; 2 — μ_d определена в предположении, что $N_d \sim T^{3/2}$, как в случае широкой зоны. б) Холловская подвижность и дрейфовая подвижность в MnO p -типа (по ⁹).

удалось избавиться от рассеяния на границах зерен, дали намного большие значения подвижностей (рис. 8, а). Холловская подвижность обнаружила необычное изменение знака выше T_N , и пока не удалось сделать оценок энергии перескока при температурах ниже 500° K .

Интерпретация этих данных все еще во многом противоречива. Босман и Ван-Даал ⁶ получили, что $m^* \sim 6m_0$, и предположили, что носители суть поляроны большого радиуса, движущиеся в d -зоне при всех температурах (рис. 8, а, кривая 2), а не поляроны узких зон, что соответствовало бы кривой 1. В противовес этому имеются веские соображения, основанные на оптических и диэлектрических исследованиях ^{3, 6}, что связанные носители в NiO образуют поляроны малого радиуса, которые совершают перескоки в области литиевых центров (рис. 1). Причина столь значительной разницы не ясна.

В качестве другой проблемы можно указать на необходимость выяснения того, каким образом свободная дырка перемещается в антиферромагнитной решетке ионов никеля. Простое рассмотрение, основанное

на картине классических локализованных спинов, показывает, что Ni^{3+} -дырка не может перемещаться (ширина зоны оказывается равной нулю), если на каком-либо центре не происходит переворота спина ^{4a}. Однако недавно Бринкман и Райс ⁸ показали квантовомеханическими методами, что антиферромагнитное упорядочение лишь уменьшает ширину зоны на фактор ~ 2 . Они предположили, что носители образуют спиновые поляроны большого радиуса, которые сильно рассеиваются спиновым беспорядком.

Совершенно отличную точку зрения высказали Файнлиб и Адлер ¹². Они полагают, что подвижность дырок на $3d$ -уровнях слишком мала, чтобы привести к существенному вкладу в проводимость, и что перенос всецело обуславливается теми дырками, которые возбуждены в кислородную p -зону и образуют поляроны большого радиуса. В этой модели подразумевается, что p -зона расположена ниже $3d$ -уровней не более чем на $0,1 \text{ эв}$ или около того.

В настоящее время спектроскопические данные не позволяют с уверенностью принять эти представления. Если подобная модель приложима и к другим окислам (скажем, к CoO), то дырочная подвижность должна была бы быть во многом подобна во всех случаях.

Измеренная температурная зависимость дрейфовой подвижности в CoO и $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ качественно ведет себя так же, как и в NiO , однако по абсолютной величине подвижность несколько меньше. С другой стороны, Кревекер и де Вит ⁹ нашли, что дрейфовая подвижность в MnO p -типа весьма мала, и оценили энергию активации в $0,3 \text{ эв}$ (рис. 8, б). Они предположили, что M^{3+} -дырки образуют поляроны малого радиуса из-за сильного ян-теллеровского искажения, связанного с d^4 -высокоспиновыми состояниями. Таким образом, хотя проводимость по p -зоне и может оказаться существенным фактором в некоторых из этих окислов, вряд ли это будет во всех окислах.

VII. ФЕРРИТЫ И ГРАНАТЫ

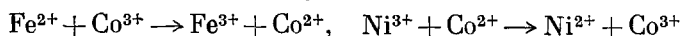
Ферриты ($M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) имеют обычно структуру обращенных шпинелей, в которой ионы M^{2+} и половина ионов Fe^{3+} беспорядочно распределены по октаэдрическим междоузлиям. Оставшиеся ионы Fe^{3+} попадают в тетраэдрические междоузлия, так что это распределение может быть описано структурной формулой



За исключением Fe_3O_4 , ферриты обычно полупроводники. Они могут проявлять проводимость либо p -, либо n -типа. Этого добиваются соответствующим легированием или же, в отличие от простых $3d$ -окислов, изменением относительной пропорции двух компонент. Например, если отношение атомов Fe к атомам Ni в никелевом феррите $NiFe_2O_4$ превышает 2, избыточные атомы железа находятся в решетке в форме Fe^{2+} , что приводит к увеличению электронного переноса ионами Fe^{3+} в октаэдрических междоузлиях. Аналогично, избыток атомов никеля оказывается в виде ионов Ni^{3+} , приводя к проводимости p -типа.

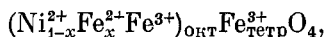
Одним из необычных эффектов в ферритах будет то, что введение определенных типов примесных ионов приводит к заметному увеличению сопротивления. Так, например, добавление от 1 до 2% Mn или Co к никелевому ферриту может привести при комнатных температурах к увеличению сопротивления в 10^7 раз. Это обстоятельство указывает на то, что эти ионы изменяют свою валентность намного легче, чем ионы самой решетки, что подавляет образование либо Fe^{2+} (электронов), либо

Ni^{3+} (дырок). Равновесие в обеих реакциях



смещается вправо. Используемые в приборах ферритовые материалы часто содержат небольшую примесь Mn или Co, что уменьшает потери на вихревые токи.

Во многих ферритах электронная подвижность имеет энергию активации 0,1—0,2 эв. Рис. 9, а дает представление о некоторых данных по сопротивлению и термо-э. д. с. для монокристалла феррита никеля



где $x = 0,04$. Сопротивление имеет энергию активации 0,26 эв и термо-э. д. с. указывает на энергию активации 0,04 эв для концентрации носителей. Следовательно, эти данные указывают на величины энергии активации

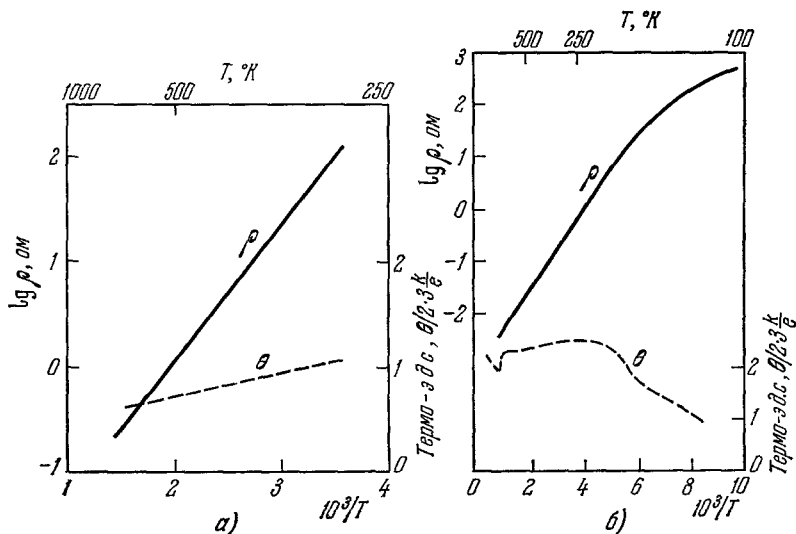


Рис. 9. а) Сопротивление и термо-э. д. с. в феррите никеля (NiFe_2O_4) по ¹⁴. б) Сопротивление и термо-э. д. с. в феррите Li ($\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$) по Илуэллу и Диксону (не опубликовано). — сопротивление, — — термо-э. д. с.

для электронной подвижности $\sim 0,22$ эв и подвижности $\sim 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при 300° К. Эта перескоковая энергия активации исчезает при $x \rightarrow 1$.

Согласно теории поляронов, переход от перескоковой проводимости к зонной оказывается возможным при температуре порядка $\theta/2$ или много меньше (см. раздел IV, п. 1). Для этих окислов $\theta \sim 800^\circ \text{ К}$. В ферритах часто наблюдают уменьшение энергии активации при низких температурах, как это проиллюстрировано на рис. 9, б для феррита Li. Однако это обусловлено, по всей вероятности, примесной проводимостью, поскольку термо-э. д. с. также изменяется в этой области, и мы не можем считать это доказательством поляронного перескокового механизма. Случайный потенциал, возникающий из-за разупорядочения на октаэдрических положениях в ферритах также должен давать вклад в перескоковую энергию порядка $W_D/2$, однако это, по-видимому, слишком малая величина ($\leq 0,1$ эв), чтобы объяснить полную энергию активации ^{4а}.

В железо-иттриевом гранате (ЖИГ) электронная подвижность характеризуется энергией активации 0,19 эв и остается постоянной вплоть

до 80° К. Отсутствие перехода от зонной к перескоковой проводимости в этих ферритах и гранатах, по-видимому, не удивительно. Все образцы содержали Fe^{2+} в концентрации $\sim 1\%$, и связанный с этими ионами случайный потенциал, по всей видимости, легко уничтожал возможность возникновения узких зон^{4а}. Неожиданностью, однако, явилось то, что различные варианты поляронных теорий предсказывают монотонное убывание перескоковой энергии W_H (в формуле (8)) в области температур ниже $\theta/2$, в то время как энергия активации в ЖИГ и других материалах остается постоянной и ниже $\theta/10$ или даже еще меньших температур. Падение W_H предсказывается из тех соображений, что перескок полярона является многофононным процессом, а при низких температурах доминируют процессы с малым числом фононов. Различные авторы^{18, 11} обсуждали следующую возможную модификацию этой модели: избыточные d -электроны иона Fe^{2+} возбуждаются перед переходом в верхнее e_g -состояние. Это должно было бы привести к постоянной энергии перескока, как это имеет место для перехода (большие спины) \rightarrow (малые спины) в ионе кобальта (см. раздел IV, п. 3).

Из мёссбауэровских исследований Fe_3O_4 следует, что переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ограничивается октаэдрическими междоузлиями, однако возможно, что в других ферритах перемещение электрона между октаэдрическими междоузлиями возможно и путем непрямого перехода с использованием тетраэдрических междоузлий. Вопрос этот может быть решен измерениями на феррите цинка — веществе, в котором атомы железа занимают лишь тетраэдрические положения.

VIII. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Ферромагнитные полупроводники на основе редкоземельных элементов (РЗ) впервые изучались Бушем и его коллегами в Цюрихе в 1961. Обширные обзоры были опубликованы Месфесселем и Матисом¹⁹ и Хаасом¹⁵.

1. Редкоземельные халькогениды. Оксид европия EuO и сульфид европия EuS являются ферромагнитными изоляторами с температурами Кюри 69° К и 16,5° К соответственно. EuSe является антиферромагнетиком с температурой Нееля 4,6° К, однако он может быть переведен в ферромагнитную фазу приложением магнитного поля или легированием малыми концентрациями (несколько процентов) трехвалентных редкоземельных ионов, подобных гадолинию*). Все эти соединения обладают кубической структурой каменной соли.

Детали зонной структуры этих соединений еще неизвестны, однако, по-видимому, $4f$ -состояния расположены над валентной зоной, как это изображено на рис. 3, *в*. Основное подтверждение этому исходит из оптических исследований. Напомним также, что новой особенностью РЗ полупроводников является то, что $5d$ -орбиты собираются в дополнительную узкую зону незаполненных электронных состояний. Электрон, находящийся на таких орбитах, должен сильно взаимодействовать с $4f$ -спинами на каждом катионе, и зоны расщепляются, как это уже обсуждалось в разделе III (магнитный обмен). Это расщепление представлено на рис. 10, построенном по данным расчетов Чо зонной структуры ферромагнитного основного состояния $\text{Eu}^{2+}\text{S}^{2-}$. Зоны, характеризующиеся спином, направленным вниз, показаны штриховой, вверх — сплошной линией.

) Ниже температуры 2,8° К EuSe , согласно данным магнитных и нейтронографических исследований^{35-38*}, переходит в ферромагнитное состояние. (Прим. ред.)

Касуя и Янасе¹⁷ утверждают, однако, что зоны проводимости, образуемые $6s$ -состояниями, располагаются ниже, чем зоны, изображенные на рис. 10, и что энергетическая щель между областью зон проводимости

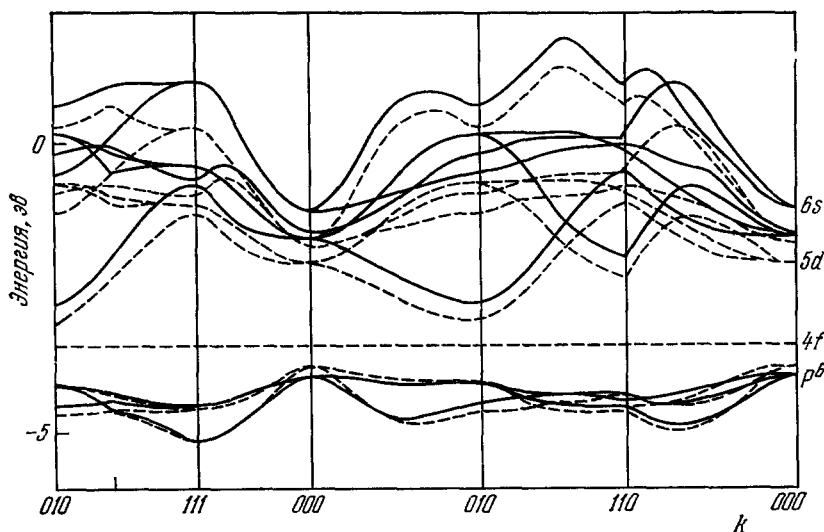


Рис. 10. Рассчитанная зонная структура ферромагнетика EuS согласно Чо (см. 18).

— зоны со спинами, направленными вверх; — — — зоны со спинами, направленными вниз. Уровень $4f$, соответствующий спину, направленному вверх, в согласии с оптическими данными помещен выше p -зон. Уровень $4f$ со спинами, направленными вниз, не изображен.

и валентными p^6 -зонами больше. Их аргументация основывается в основном на данных о подвижности и на анализе магнитных взаимодействий между примесными ионами Gd^{3+} . Предполагается, что дно зоны проводимости соответствует состояниям s -типа при $k = 000$, а не d -типа при $k = 010$, как на рис. 10.

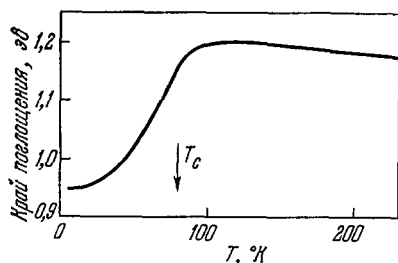


Рис. 11. Положение края поглощения в ферромагнетике EuO как функция температуры обнаруживает «красное смещение» ниже T_C (схематично).

Магнитное упорядочение в этих соединениях уменьшает энергетическую щель между $4f$ - и $5d$ -состояниями, и это было найдено при оптических исследованиях. Так, в EuO край оптического поглощения в области 1 эВ, которая отвечает экситоноподобному переходу между $4f$ - и $5d$ -состояниями, обнаруживает большое уменьшение, порядка 0,2 эВ, при охлаждении ниже температуры Кюри T_C (рис. 11). Ниже T_C «красное

смещение» возникает также при действии магнитного поля. Выше T_C щель обнаруживает нормальную тенденцию к увеличению при охлаждении.

Эти соединения обычно становятся проводящими при замене некоторого количества ионов Eu^{2+} трехвалентными ионами РЗ. Так, если в решетку введен гадолиний ($4f^7 5d^1 6s^2$), это приводит к возникновению иона Gd^{3+} и поставляет дополнительный электрон. Этот электрон может остаться связанным с ионом примеси или же принять участие в проводимости. При комнатной температуре концентрация Gd^{3+} порядка десяти процентов уменьшает сопротивление EuSe от 10^6 до 10^{-4} .

Магнитное упорядочение оказывает заметное влияние на электрические свойства халькогенидов Eu, легированных не более чем несколькими процентами ионов $P3^{3+}$. Это легирование дает свободные электроны с концентрацией $< 10^{19}$ при $300^\circ K$. На рис. 12 приведены данные по сопротивлению EuS, содержащему 5% ионов La^{3+} . Максимум при температуре Кюри охватывает почти семь порядков. Оптические и термоэлектрические исследования указывают, что этот пик обусловлен влиянием подвижности, а концентрация носителей остается постоянной. Если это так, то подвижность уменьшается от величин порядка $10^{-3} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при комнатных температурах до значений $10^{-10} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ или даже меньших при T_C . Это вещество обнаруживает также «гигантский» эффект магнитного сопротивления вблизи T_C (см. рис. 12); сопротивление уменьшается, когда приложении магнитного поля спиновое упорядочение увеличивается.

В образцах, содержащих более 5% ионов $P3^{3+}$, этот пик много меньше. EuSe, легированный более чем 5% Gd^{3+} , обнаруживает также увеличение температуры Кюри с концентрацией гадолиния.

Для того чтобы объяснить это явление, были предложены две модели. В первой из них было предложено, что избыточные электроны, поставляемые ионами $P3^{3+}$, движутся в узких 5d-зонах (рис. 10). Пик сопротивления вблизи T_C обуславливается в таком случае образованием магнитных поляронов малого радиуса, как это обсуждалось в разделе IV (спиновые поляроны *).

Альтернативой является та точка зрения, что избыточные электроны попадают в примесную зону, образованную ионами $P3^{3+}$. Полагают, что она примерно на 0,6 эв ниже основной зоны проводимости и частично компенсируется акцепторными уровнями. Здесь вновь полагается, что носители образуют спиновые поляроны малого радиуса вблизи T_C , которые локализуются в окрестности примесных ионов. Следовательно, перескоковая энергия возрастает из-за вклада эффекта разупорядочения.

Факты в пользу проводимости δ -типа, обсуждавшиеся Касуей и Янасе¹⁷, служат подтверждением модели примесной проводимости магнитных поляронов, однако для четкого подтверждения этого требуются дальнейшие экспериментальные данные. Очевидно, однако, что электроны проводимости в таких P3 полупроводниках сильно взаимодействуют со спиновым магнетизмом системы, в контрасте со случаем ферромагнитных полупроводников, которые обнаруживают малое изменение своих свойств при температуре Кюри.

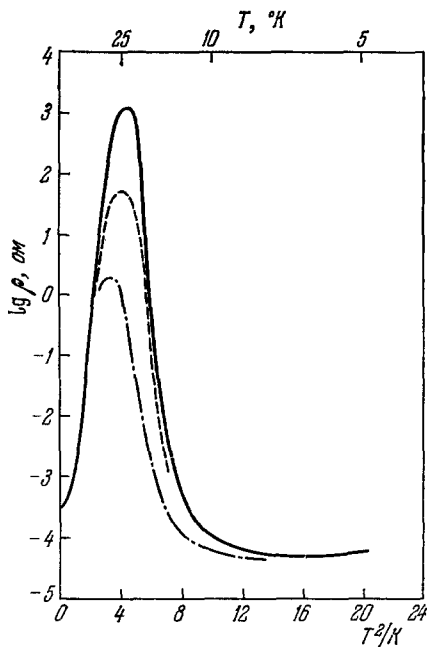


Рис. 12. Сопротивление EuS, содержащего 5% ионов La^{3+} , по фон Мольнару (см. 1^в).

— $H = 0$; — — $H = 5 \text{ кэ}$ или $0,5 \text{ в} \cdot \text{м}^2$;
— · — $H = 14 \text{ кэ}$ или $1,4 \text{ в} \cdot \text{м}^2$.

* Как следует из результатов, изложенных в дополнении, образование автолокализованных состояний (которыми в данном случае должны быть флуктуоны, а не поляроны малого радиуса), по-видимому, не должно приводить к столь сильному изменению подвижности — на семь порядков величины. (Прим. ред.)

2. Х р о м о в ы е ш п и н е л и. Шпинели CdCr_2S_4 и CdCr_2SO_4 являются ферромагнетиками с $T_c \approx 85^\circ$ и 130° K соответственно. Они обладают «нормальной» структурой шпинели, в которой ионы Cd^{2+} занимают тетраэдрические положения, а ионы Cr^{3+} — октаэдрические положения. Эти материалы попадают в семейство хромовых халькогенидных шпинелей, которое включает ферромагнитные металлы, ферромагнитные полупроводники и парамагнитные полупроводники.

Легирование Ag и Au приводит к полупроводнику *p*-типа с подвижностью порядка $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, а Ga или In дает полупроводник *n*-типа с подвижностью много меньшей. Материалы с подвижностью *p*-типа не обнаруживают существенных аномалий поведения вблизи температуры Кюри, но полупроводники *n*-типа характеризуются пиком сопротивления, сходным с тем, что изображен на рис. 12, и эффектом «гигантского» магнитного сопротивления. Взаимодействие между дырками и магнитными моментами должно быть, таким образом, слабым и спиновое расщепление ограничено зоной проводимости.

Температурные изменения оптической энергетической щели для CdCr_2Se_4 качественно подобны тому, что изображено на рис. 11, включая и «красное смещение» в магнитном поле. Таким образом, во многих отношениях эти материалы напоминают халькогениды Eu. Несколько удивительно, что в CdCr_2S_4 наблюдается голубое смещение (к более высоким энергиям), однако недавние исследования указывают, что край поглощения обуславливается переходом внутри ионов Cr^{3+} .

На рис. 3, б изображена предлагаемая схема энергетических зон для CdCr_2Se_4 . Полагается, что наинизшие *d*-состояния ионов Cr^{3+} перекрываются по энергии *p*-зоной селена, однако *d*-электроны остаются локализованными в веществе стеклометрического состава. Если введены акцепторные примеси, то возникают дырки либо на *d*-уровнях, либо в *p*-зоне. Модель эта пока носит характер гипотезы, однако она представляет удобную схему для интерпретации данных для большого набора чистых и легированных хромовых шпинелей.

IX. ПРИЛОЖЕНИЯ

В большинстве современных приложений магнитных полупроводников используются их магнитные свойства, а сопротивлением их интересуются лишь постольку, поскольку оно должно превосходить некоторое критическое значение, с тем, чтобы исключить вихревые токи. Ферриты широко используются как сердечники для обмоток трансформаторов, а телевизор, как правило, содержит по меньшей мере 200 г ферритов, входящих в состав различных его деталей. Они также широко используются в телефонных и магнитофонных головках. Ферриты являются весьма существенным элементом различной микроволновой техники, поскольку потери, возникающие в любом металлическом материале, делают его неприменимым на микроволновых частотах. Однако наиболее важным применением непроводящих ферритов являются блоки памяти в вычислительных машинах. Около 10^{10} сердечников было произведено в 1968 г., и полная стоимость ферритовой памяти в одних только США составляет примерно 55 млн. долларов, что равняется примерно половине полного потребления магнитомягких ферритов.

В настоящее время большой интерес вызывают приборы, использующие магнитно-оптические явления, в частности эффект Фарадея в гранатах. Этот эффект можно использовать, чтобы контролировать поворот плоскости поляризации в инфракрасном пучке. Эффект Фарадея очень велик в ЖИГ, которые также хорошо пропускают инфракрасное излучение.

Магнитно-оптические эффекты интересны также в связи с новыми быстродействующими магнитными регистрирующими системами, базирующимися на гранатах и EuO ²⁴, однако, к сожалению, многие из этих материалов требуют низкой «рабочей» температуры. Недавно Тил и др. ³⁰ описали фотоманитный эффект в легированном ЖИГ, содержащем ионы Fe^{2+} , в котором магнитные свойства при низких температурах модифицируются при инфракрасном облучении. Магнитная анизотропия зависит от пространственной ориентации примесного иона Fe^{2+} в кристалле, а она может меняться при облучении, как это имеет место для эффектов определенного типа в щелочно-галогидных кристаллах ³¹.

Полупроводящие магнитные окислы широко используются как термисторы. Существенным требованием здесь является быстрое изменение сопротивления с температурой, и с этой целью может использоваться широкая область материалов. На практике часто применяется манганат никеля NiMn_2O_4 .

Сделаны предложения использовать резкую разрывную зависимость сопротивления от температуры в VO_2 для контроля температуры или тока. Переход металл-полупроводник в VO_2 при 68°C можно было бы использовать для создания резистора, имеющего два стабильных значения сопротивления, зависящих от величины тока. Величины сопротивлений можно изменять легированием, однако пока не удается варьировать температуру перехода.

Магнитные полупроводники пробудили интерес к новым приложениям, использующим и электрические, и магнитные свойства. Так, например, можно сконструировать магнитно-чувствительный диод или транзистор, характеристики которого меняются магнитным полем. Основным преимуществом такого прибора явилось бы отсутствие какой-либо взаимосвязи между цепями сигнала и контроля, однако трудности локализации магнитного поля делают невозможным создание интегральной схемы.

Хаас ¹⁵ обсуждал возможность использования магнитных полупроводников как осцилляторов в эффекте Ганна. Сильное электрическое поле должно было бы возбуждать электроны из нижней в верхнюю подзону, когда зона расщепляется индуцируемой намагниченностью. Как ожидается из теории рассеяния на спиновом беспорядке, электроны, возбужденные таким образом, обладают меньшей подвижностью, чем электроны нижней подзоны, и, следовательно, выполнено основное требование для возникновения эффекта Ганна ²².

Возможно, что непосредственно на очереди те приложения, в которых будет использовано гигантское магнитное сопротивление. Этот эффект можно использовать при прецизионных измерениях напряженности магнитного поля или же как удобное средство создания модуляции при изменении магнитного поля. Основным препятствием здесь является низкая температура Кюри у всех известных магнитных полупроводников; даже использование CdCr_2Se_4 требовало бы охлаждения до температур жидкого воздуха.

Необходимость создания эффективного охлаждения есть та помеха, которая будет преодолена, если только приборы предоставят в наше распоряжение весомые преимущества перед уже созданными и использующими привычные материалы, подобные германию. В настоящее время предлагаемые применения ферромагнитных полупроводников носят большей частью умозрительный характер, однако необычные свойства этих материалов — многообещающий фактор, оправдывающий высокую степень теоретического и практического интереса к ним в настоящее время.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. Adler, Solid State Phys. **21**, 1 (1968).
2. J. Appel, Solid State Phys. **21**, 193 (1968).
3. I. G. Austin, B. D. Clay, C. E. Turner, J. Phys. **C1**, 1418 (1968).
4. I. G. Austin, N. F. Mott, a) Adv. Phys. **18**, 41 (1969); 6) Science **168**, 78 (1970).
5. A. J. Bosman, C. Crevecoeur, J. Phys. Chem. Solids **29**, 109 (1968).
6. A. J. Bosman, H. J. van Daal, Adv. Phys. **19**, 1 (1970).
7. O. Berkooz, M. Malamud, S. Shtrikman, Solid State Comm. **6**, 155 (1968).
8. W. F. Brinkman, T. M. Rice, Phys. Rev. **B2**, 1324 (1970).
9. C. Crevecoeur, H. J. de Wit, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 783 (1970).
10. E. A. Davis, R. F. Shaw, J. Non-Cryst. Sol. **2**, 406 (1970).
11. J. F. Dillon, E. M. Gyorgy, J. P. Remeika, J. Appl. Phys. **41**, 1211 (1970).
12. J. Feinlieb, D. Adler, a) Phys. Rev. Lett. **21**, 1010 (1968); 6) Phys. Rev. **B2**, 3106 (1970).
13. B. E. F. Fender, A. J. Jacobson, F. A. Wedgwood, J. Chem. Phys. **48**, 990 (1968).
14. B. A. Griffiths, D. Elwell, R. Parker, Phil. Mag. **22**, 163 (1970).
15. C. Haas, IEEE Trans. Magnet. **MAG-5**, 487 (1969).
16. G. J. Hyland, J. Solid State Chem. **2**, 318 (1970).
17. T. Kasuya, A. Yanase, Rev. Mod. Phys. **40**, 684 (1968).
18. M. I. Klinger, Phys. stat. sol. **27**, 479 (1968).
19. S. Methfessel, D. C. Mattis, Handb. Phys. **18** (1), 387 (1968).
20. N. F. Mott, a) Proc. Phys. Soc. **A62**, 416 (1949); 6) Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968); б) Phil. Mag. **20**, 1 (1969).
21. J. Owen, J. H. M. Thornley, Rept. Progr. Phys. **24**, 675 (1966).
22. B. R. Pamplin, Contemp. Phys. **11**, 1 (1970).
23. G. R. Pulliam, J. Appl. Phys. **38**, 1120 (1967).
24. V. E. Ragsone, Scientific American **221** (5), 71 (1969).
25. H. Schaefer, Chemical Transport Reactions, Academic Press, Lnd., 1964.
26. H. Scholz, R. Kluckow, Crystal Growth (S. H. Peiser, Ed.), 1964, p. 475.
27. S. H. Smith, D. Elwell, J. Cryst. Growth **3**, 471 (1968).
28. W. E. Spear, J. Non-Cryst. Sol. **1**, 197 (1969).
29. K. N. R. Taylor, Contemp. Phys. **11**, 423 (1970).
30. R. W. Teale, D. W. Temple, U. Enz, R. F. Pearson, J. Appl. Phys. **40**, 1435 (1969).
31. F. J. Teller, R. B. Murray, M. M. Abraham, R. A. Weeks, Phys. Rev. **154**, 872 (1967).
32. E. A. D. White, Technique of Inorganic Chemistry, vol. 4 (H. B. Jonassen and A. Weissberger, Eds.), N. Y.—Lnd., Interscience Publ., 1965, p. 1.
33. T. Wolfram, J. Callaway, Phys. Rev. **127**, 1605 (1962).
34. А. Л. Зиличхиц, Ю. П. Ипхин, ФТТ **10** (7), 1974 (1969).
- 35*. С. Кuznia, G. Kneer, Phys. Lett. **A27**, 664 (1968)*).
- 36*. T. R. McGuire, F. Holtzberger, R. J. Joenk, J. Phys. Chem. Solids **29**, 410 (1968).
- 37*. S. J. Pickart, H. A. Alperin, J. Phys. Chem. Solids **29**, 414 (1968).
- 38*. P. Fischer, W. Hälg, W. von Warburg, P. Schwob, O. Vogt, Phys. kondens. Materie **9**, 249 (1969).

ДОПОЛНЕНИЕ

СОСТОЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Обзор Остина и Илуэлла посвящен быстро развивающемуся разделу физики твердого тела. Интенсивное исследование магнитных полупроводников было начато лишь в последние годы, и они изучены несравненно менее детально, чем классические полупроводники типа германия, кремния. Между тем это обширный класс полупроводников и магнетиков, и свойства магнитных полупроводников могут представить значительный интерес, в частности для приложений. Например, меняя концентрацию носителей тока (легированием, освещением, электрическим полем, инжекцией и т. п.),

*) Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.
Прим. ред.)

можно изменять магнитные свойства таких полупроводников, в частности локально. Наоборот, магнитным полем можно регулировать их электрические и оптические свойства.

С другой стороны, состояние электронов в магнитных полупроводниках представляет собой весьма интересный объект теоретических исследований. Здесь в чистом виде можно изучать взаимодействие одного электрона проводимости (а не их системы, как в металлах) со спинами с незаполненными электронными оболочками магнитных атомов (ионов). Такое обменное взаимодействие, вообще говоря, отнюдь не является малым и приводит к ряду интересных эффектов, в частности к возможности автолокализации носителей тока, отмеченной еще в пионерской работе Де Жена¹. В ряде отношений эти эффекты аналогичны известным поляронным эффектам, возникающим в ионных кристаллах за счет электростатического взаимодействия электрона с ионами (см., например, ^{2,3}). Однако в то же время спин-электронное взаимодействие имеет ряд специфических особенностей, связанных, в частности, с короткодействующим характером обменного взаимодействия и с конечностью спинов, т. е. с ограниченностью изменения намагниченности. Это приводит к некоторым необычным ситуациям, непохожим на встречавшиеся ранее, и делает неоправданным буквальный перенос результатов поляронной теории на случай спин-электронного взаимодействия (делавшийся в некоторых работах).

Рассмотрим более детально состояния носителей тока в ферромагнитных и парамагнитных полупроводниках, возникающие в результате спин-электронного взаимодействия (в пренебрежении электрон-ионным взаимодействием). Для интерпретации экспериментальных данных по электронным свойствам ферромагнитных полупроводников часто используются результаты работы⁴, согласно которым обменное взаимодействие приводит к возникновению магнитного аналога полярона малого радиуса (см. раздел IV обзора Астина и Илуэлла). Возникающее состояние электрона, окруженного отклонениями спинов магнитных атомов, сконцентрировано при этом вблизи одного узла решетки, а подвижность носителей при не очень низких температурах экспоненциально зависит от $1/T$ и соответствует диффузионным перескокам таких автолокализованных электронных состояний с узла на узел. Качественное предположение о возникновении автолокализованных состояний было высказано также для парамагнитных полупроводников⁵. Следует однако отметить, что в проведенном в работе⁴ рассмотрении была отброшена большая часть статического спин-электронного взаимодействия (члены типа $S_{ez}(S_{nz} - \bar{S}_{nz})$, где S_e, S_n — операторы спина электрона и магнитного атома на n -м узле, ось z параллельна вектору намагниченности), которое может играть большую роль, чем учтенное динамическое взаимодействие (члены типа $S_e^+ S_n^- + S_e^- S_n^+$). Поэтому общий вывод об образовании аналога полярона малого радиуса в ферромагнитных (и парамагнитных) полупроводниках и о перескоковом механизме подвижности не является обоснованным. Фактически в магнитных полупроводниках могут возникать состояния другого типа, и картина оказывается более сложной и разнообразной.

Характер состояний носителей тока в существенной степени зависит от соотношения между шириной зоны проводимости ΔE , константой A обменного ($s-d$ или $s-f$) взаимодействия электрона проводимости с магнитными атомами или ионами⁶ ($2A$ определяет изменение энергии носителей тока при перевороте их спина при $T = 0$), константой обменного взаимодействия спинов атомов $I \sim kT_C$ (T_C — температура Кюри) и температурой T . При достаточно малых $|A| \ll kT_C$ спин-электронное взаимодействие может быть учтено при помощи какого-либо варианта теории возмущений⁷⁻¹⁰ и приводит лишь к небольшой перенормировке энергии и эффективной массы носителей тока (а также к их рассеянию на спинах). Поэтому основной интерес представляет случай $|A| \gg kT_C, kT$. По-видимому, именно этот случай осуществляется во всех реальных магнитных полупроводниках. Рассмотрим сначала такие кристаллы, в которых спин-электронное взаимодействие велико по сравнению со спин-спиновым, но мало по сравнению с шириной зоны проводимости, т. е.

$$\Delta E \gg |A| \gg kT_C, kT. \quad (1)$$

Критерий (1) обычно выполняется в соединениях редкоземельных элементов, а также в некоторых соединениях переходных металлов. При абсолютном нуле и достаточно низких температурах в этом случае автолокализация электрона, лежащего в более низкой спиновой подзоне, не происходит. Физически это связано с тем, что при $T = 0$ спины атомов и так параллельны спину электрона (при $A > 0$; при $A < 0$ они антипараллельны) и дальнейший разворот спинов не приводит к понижению энергии. Как и при $A \ll kT_C$, в этом интервале температур для исследования спин-электронного взаимодействия можно воспользоваться улучшенной теорией возмущений¹⁰.

Однако при более высокой температуре как в ферромагнитной, так и в парамагнитной области могут возникать специальные состояния носителей тока автолокализованного типа, эффективный радиус которых значительно превышает межатомное расстояние. Для выяснения природы таких состояний рассмотрим флуктуационное

увеличение намагниченности в каком-либо элементе объема. В отсутствие электрона оно, очевидно, связано с увеличением свободной энергии, термодинамически невыгодно и быстро рассосется. Однако если вблизи такой флуктуации намагниченности окажется электрон, то обменная часть его потенциальной энергии понизится, и если возникшая потенциальная яма окажется достаточно широкой и глубокой, то электрон в ней локализуется. Соответствующее понижение электронной энергии может превышать увеличение свободной энергии магнитной подсистемы, и тогда образование автолокализованного состояния будет термодинамически выгодным. Такие стационарные образования, в которых электрон локализуется вблизи изменения (флуктуации) намагниченности в магнитном полупроводнике и своим полем поддерживает стационарность этой флуктуации, были названы магнитофлуктуонами¹². Они являются частным случаем флуктуонов, которые могут возникать вблизи флуктуаций не только намагниченности, но и других внутренних параметров в не полностью упорядоченных системах, например флуктуаций концентрации в растворах^{11, 13}, плотности в газах, параметра порядка в упорядочивающихся кристаллах¹⁴.

Из сказанного следует, что возможность образования флуктуонов определяется соотношением между увеличением свободной энергии спинов атомов магнетика при образовании флуктуации намагниченности и уменьшением энергии электрона при его локализации в возникающей потенциальной яме. Расчет этих величин был проведен для разных моделей пара- и ферромагнетика^{11, 12, 14} и показал, что флуктуоны оказываются термодинамически выгодными в определенном интервале температур, ограниченном как сверху, так и снизу:

$$T_1^* < T < T^*, \quad 0 < T_1^* < T_C, \quad T^* > T_C. \quad (2)$$

В соответствии со сказанным выше этот интервал не простирается до абсолютного нуля, но он охватывает область температуры Кюри T_C .

Величина указанного интервала температур и характер возникающих флуктуонов существенно зависят от значения параметра

$$\kappa = \frac{A}{4\Delta E} \left(\frac{A}{kT_C} \right)^{2/3}. \quad (3)$$

Если спин-электронное взаимодействие достаточно велико и $\kappa \gg 1$ (но все же $|A| \ll \Delta E$), то верхняя граница интервала T^* лежит значительно выше точки Кюри T_C , в области идеального парамагнетика, а нижняя граница T_1^* — значительно ниже T_C , в спин-волновой области. Эффективное поле, создаваемое локализованным электроном, достаточно велико и приводит к значительному изменению намагниченности в области флуктуона: $|\delta M_z| \sim M_0$ (M_0 — намагниченность насыщения при $T = 0$). Эффективное число ячеек n , захватываемых флуктуоном, при этом также велико, т. е. флуктуон действительно оказывается макроскопическим образованием. Величины T^* , T_1^* и n (при $T \sim T^*$) в этом случае имеют порядок

$$T^* \sim \kappa^{3/2} T_C \gg T_C, \quad T_1^* \sim \frac{1}{\kappa^{6/5}} T_C \ll T_C, \quad n \sim 3 \left(\frac{\Delta E}{|A|} \right)^{3/2} (T = T_C) \quad \text{при } \kappa \gg 1. \quad (4)$$

При $\kappa \gg 1$ критическая область не является выделенной с точки зрения возможности образования флуктуонов и особенностей их свойств. Однако в области меньших значений $\kappa \lesssim 1$ границы интервала T^* и T_1^* сближаются с T_C , и при достаточно слабом спин-электронном взаимодействии, когда $\kappa \ll 1$ (но по-прежнему $|A| \gg kT_C$), флуктуоны могут образовываться только в критической области, в узком интервале температур вблизи точки Кюри. Порядки величины этого интервала и n определяются формулами

$$\tau^* \sim |\tau_1^*| \sim \kappa^p \ll 1, \quad n \sim \kappa^{-p'} \left(\frac{\Delta E}{|A|} \right)^{3/2} \gg \left(\frac{\Delta E}{|A|} \right)^{3/2} \gg 1 \quad \text{при } \kappa \ll 1; \quad (5)$$

здесь

$$\tau^* = (T^* - T_C)/T_C, \quad \tau_1^* = (T_1^* - T_C)/T_C,$$

а показатели степени p и p' зависят от критических индексов в рассматриваемой системе, и в случае дальнедействующих сил (приближение молекулярного поля) $p = 2$, $p' = 3/2$, а в случае короткодействующих сил в модели Изинга $p \approx 1,3$, $p' \approx 0,61$. При этом радиус флуктуона оказывается еще большим, чем при $\kappa \gg 1$. Создаваемое локализованным электроном эффективное поле в этом случае относительно невелико и в области флуктуона $|\delta M_z| \ll M_0$.

Существенно, что суммарное изменение термодинамического потенциала системы при образовании флуктуона вблизи точек T^* и T_1^* сильно зависит от температуры. Вследствие этого переход большинства электронов проводимости в флуктуонные состояния происходит в сравнительно узком интервале температур:

$$\delta T \sim T^*/n \ll T^* \quad (\text{при } \kappa \ll 1). \quad (6)$$

Это означает, что переход в флуктуонные состояния должен восприниматься как размытый фазовый переход в электронной подсистеме. При таком переходе должны резко изменяться электрические, оптические и некоторые другие свойства магнитных полупроводников, а также эффекты, связанные с влиянием электронов на магнитные свойства.

Характер перехода в флуктуонное состояние как размытого фазового перехода и существование нижней температуры перехода $T^* \neq 0$ существенно отличает флуктуоны от поляронов, с которыми в идейном отношении флуктуоны, очевидно, имеют много общего (в поляронах с повышением температуры происходит лишь плавное ослабление степени локализации электрона). Макроскопичность флуктуона связана с нелинейной зависимостью изменения намагниченности от эффективного магнитного поля, а не с дальнодействием, как в случаях поляронов в ионных кристаллах.

Для интерпретации экспериментальных данных существенным является вопрос о механизме подвижности флуктуонов. Как показывает анализ¹⁵, флуктуоны не имеют длины свободного пробега (ее эффективное значение намного меньше радиуса флуктуона), т. е. не обладают обычным механизмом подвижности электронов проводимости. Вместе с тем в этом случае несправедлив и механизм скачковой проводимости, как у поляронов малого радиуса. Фактически движение флуктуонов связано со специфическим механизмом подвижности, при котором возникает спиновая диффузия в области флуктуона и происходит согласованное перемещение локализованного электрона и окружающей его измененной намагниченности. В парамагнетиках при $\kappa \gg 1$ в области $T \sim T^*$ подвижность u имеет порядок величины

$$u \sim ev^{2/3}/\hbar n^{5/6} \quad (T \sim T^*), \quad (7)$$

где v — объем ячейки, т. е. $u \sim 1$ CGSE при $n \sim 10^3$ и намного меньше подвижности зонного электрона.

Существенно, что подвижность относительно слабо — не экспоненциально — зависит от температуры. Экспоненциальная зависимость $u(T)$ могла бы появиться при образовании поляронов малого радиуса за счет электрон-фононного взаимодействия, но в рассматриваемом случае полупроводников с широкими зонами (выполнено условие (1)) возникновение таких поляронов маловероятно.

Заметим, что изложенные выше результаты работ¹¹⁻¹⁵ недавно были частично повторены в работах¹⁶.

В соединениях переходных элементов обычно, по-видимому, зоны являются более узкими и вместо условия (1) выполняется противоположное условие

$$|A_s| \gg \Delta E \gg kT_C. \quad (8)$$

В этом случае макроскопические локализованные состояния флуктуонного типа не образуются (согласно (4) $n \sim 1$ при $|A| \sim \Delta E$) и характер электронных состояний в ферромагнитных полупроводниках будет качественно другим.

Состояние электронов в ферромагнетиках при сильном спин-электронном взаимодействии было рассмотрено в работах^{17, 18}. В использованной модели принималось во внимание обменное взаимодействие электрона на данном узле только со спином атома, находящегося на этом узле, и не учитывалось взаимодействие с более удаленными атомами. При выполнении условия (8) связь между спинами электрона и атома настолько сильна, что они образуют связанное состояние с суммарным спином $S \pm 1/2$ (в зависимости от знака A). Возникающая квазичастица при низких температурах может достаточно свободно двигаться в кристалле. Перенормировка закона дисперсии электрона фактически невелика, и его масса при $T = 0$, $A < 0$ увеличивается лишь в $1 + (2S)^{-1}$ раз, т. е. не более чем вдвое. При $A > 0$ перенормировка массы вообще не происходит.

Механизм подвижности этих квазичастиц при низких температурах таков же, как у обычных носителей тока, и связан с их рассеянием на фононах и спиновых волнах. При низких температурах соответствующая длина свободного пробега велика, а подвижность, связанная с рассеянием на спиновых волнах, согласно¹⁷ степенным образом зависит от температуры — пропорциональна T^{-4} .

Таким образом, и в случае сильного спин-электронного взаимодействия в рассматриваемой модели электрона в ферромагнитном полупроводнике возникают не поляроны малого радиуса, а квазичастицы другого типа. В работе²³ был произведен одновременный учет электрон-магнитного и электрон-фононного взаимодействий и были исследованы эффекты, связанные с рассеянием на магнонах поляронов малого радиуса, возникающих за счет взаимодействия с фононами.

В антиферромагнитных полупроводниках при низких температурах характер состояний носителей тока существенно отличается от случая ферромагнетиков. При абсолютном нуле температуры в антиферромагнетиках с определенными значениями параметров, как показано в работах¹⁹, носителями тока являются магнитные поляроны. Они представляют собой ферромагнитные области, вблизи которых локализо-

ван электрон. В определенном приближении можно считать, что существует резкая граница между ферромагнитной и антиферромагнитной областями, и рассматривать состояние электрона в сферической потенциальной яме, создаваемой обменным взаимодействием. При $|A| \ll \Delta E$ радиус магнитного полярона оказывается $\sim a (\Delta E/kT_N)^{1/5}$ (T_N — температура Нееля), т. е. значительно превышает постоянную решетки a .

При таких температурах магнитный полярон может достаточно свободно перемещаться по кристаллу, обладая большой длиной свободного пробега. Его поступательное движение сопровождается разворотом спинов в перемещающейся границе между областями, вследствие чего его эффективная масса оказывается очень большой — по оценке²⁰, она имеет порядок величины $m (\Delta E/kT_N)^{8/5}$. Расчет подвижности магнитных поляронов еще не произведен, но нет оснований считать, что она экспоненциально зависит от температуры.

Магнитный полярон в антиферромагнетике, представляющий собой электрон, локализованный у области измененного внутреннего параметра, как и обычный электроностатический полярон в ионном кристалле, имеет много общего с флуктуоном и в некотором смысле может рассматриваться как частный случай последнего. Однако качественное отличие поведения носителей тока в антиферромагнитных и ферромагнитных полупроводниках связано с тем, что в ферромагнетиках переход в флуктуонное состояние должен происходить как размытый фазовый переход и область существования флуктуонов ограничена и сверху и снизу. В то же время в антиферромагнетиках магнитные поляроны могут существовать во всей области температур $0 < T < T_N$, непрерывно изменяя свои свойства с температурой и переходя при $T \gg T_N$ в флуктуонные состояния рассмотренного выше типа¹⁸.

Магнитные поляроны являются не единственным типом состояний носителей тока в антиферромагнетиках. В зависимости от электронной структуры кристалла и значений параметров могут возникать также квазичастицы более сложного вида, рассматривавшиеся в последнее время^{21, 22}.

Таким образом, состояния носителей тока в магнитных полупроводниках могут быть весьма разнообразными и не сводятся к простой схеме поляронов малого радиуса.

М. А. Кривоглаз

ЛИТЕРАТУРА К ДОПОЛНЕНИЮ

1. P. G. De Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
2. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.
3. J. Appel, Solid State Phys. **21**, 193 (1968).
4. T. Wolfram, J. Callaway, Phys. Rev. **127**, 1605 (1962).
5. S. von Molnar, S. Methfessel, J. Appl. Phys. **38**, 959 (1967).
6. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ **16**, 981 (1946); С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ **24**, 419 (1953).
7. F. Rys, I. S. Helman, W. Baltensperger, Phys. kondens. Materie **6**, 105 (1967).
8. C. Haas, Phys. Rev. **168**, 531 (1968).
9. М. А. Кривоглаз, А. А. Трущенко, Укр. физ. ж. **14**, 378 (1969).
10. И. Я. Коренблит, Ю. П. Лазаренко, ФТТ **12**, 2624 (1970).
11. М. А. Кривоглаз, ФТТ **11**, 2230 (1969).
12. М. А. Кривоглаз, А. А. Трущенко, ФТТ **11**, 3119 (1969).
13. И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, ЖЭТФ **57**, 2209 (1969).
14. А. М. Дыхне, М. А. Кривоглаз, ФТТ **12**, 1705 (1970).
15. М. А. Кривоглаз, ФТТ **12**, 3496 (1970).
16. Т. Касуа, А. Янасе, Т. Такеда, Solid State Comm. **8**, 1543, 1551 (1970).
17. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ **56**, 1013 (1969).
18. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, ЖЭТФ **59**, 553 (1970).
19. Э. Л. Нагаев, Письма ЖЭТФ **6**, 484 (1967); ЖЭТФ **54**, 228 (1968).
20. Т. Касуа, Solid State Comm. **20**, 1635 (1970).
21. Л. Н. Булаевский, Э. Л. Нагаев, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **54**, 1562 (1968).
22. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ **58**, 1269 (1970).
23. S. Klama, M. I. Klinger, Acta Phys. Polon. **A40**, 619 (1971).