

597.31.33:538.221

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Э. Л. Нагаев

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	437
2. Общие сведения о магнитных полупроводниках	440
а) Магнитные свойства (экспериментальные данные) (440). 1) Ферромагнитные полупроводники (440). 2) Антиферромагнитные полупроводники (441).	
б) Модель магнитного полупроводника (443). в) Эффективный гамильтониан системы в случае узких зон проводимости (444).	
3. Невырожденные ферромагнитные полупроводники	447
а) Оптические, электрические и фотоэлектрические свойства (447). б) Спектр носителей тока в ферромагнитных полупроводниках с узкими зонами (452).	
в) Спектр носителей тока в ферромагнитных полупроводниках с широкими зонами (453). г) Локальные электронные и магнитные уровни и концентрация носителей (456). д) Кинетические явления в невырожденных ферромагнитных полупроводниках (457).	
4. Невырожденные антиферромагнитные полупроводники	460
а) Электрические и оптические свойства (460). б) Носители тока в антиферромагнитных полупроводниках с узкими зонами (461).	
5. Влияние косвенного обмена на магнитный порядок в магнитных полупроводниках	463
а) Косвенный обмен в ферромагнитных полупроводниках и фотоферромагнитный эффект (463). б) Сильно легированные антиферромагнитные полупроводники и неколлинеарный антиферромагнетизм (467).	
6. Ферронные состояния в невырожденных и вырожденных полупроводниках. Сопротивление вырожденных полупроводников	469
а) Индивидуальные ферронные состояния (469). б) Коллективные ферронные состояния и локализованные ферроны в антиферромагнитных полупроводниках (473). в) Экранирование и рассеяние электронов в вырожденных ферромагнитных полупроводниках (478). г) Коллективные ферронные состояния и фазовые переходы со скачком проводимости в вырожденных ферромагнитных полупроводниках (481). д) Экспериментальные результаты по сопротивлению сильно легированных ферромагнитных полупроводников (485).	
Цитированная литература	488

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее внимание привлекают к себе магнитные полупроводники (МП). Они чрезвычайно интересны как с точки зрения физики процессов, в них происходящих, так и с точки зрения их практического приложения. Если антиферромагнитные полупроводники (АФП) были известны уже давно, то синтезировать первый ферромагнитный полупроводник (ФП) удалось только в 1960 г.¹⁰. Это имело глубокое принципиальное значение: было опровергнуто разделявшееся многими

исследователями мнение, что ферромагнетизм возможен только в металлах. После этого был синтезирован еще ряд ФП, и к 1970 г. их общее число достигло 50.

Специфика МП состоит в том, что носители тока («*s*-электроны») сильно взаимодействуют с моментами частично заполненных *d*- или *f*-оболочек магнитных атомов. Поэтому магнитное упорядочение сильно сказывается на движении носителей, а носители в свою очередь могут сильно влиять на магнитное упорядочение. Ранее принято было считать, что для МП характерны также очень узкие энергетические зоны носителей. В этих условиях из-за взаимодействия электронов с оптическими фононами носителями тока должны были бы быть поляроны малого радиуса с очень малой подвижностью. Оказалось, однако, что в типичных случаях ширина зоны в АФП и ФП — того же порядка, что и в обычных полупроводниках. Если в них вообще и возможны поляроны малого радиуса, то это скорее исключение из правила, чем правило.

Очень многие свойства МП объясняются тем, что энергия электрона минимальна при полном ферромагнитном (Φ) упорядочении и поднимается при его разрушении. Насколько этот эффект велик, можно судить по тому, что край поглощения ФП при подъеме температуры до точки Кюри T_c сдвигается на 0,2—0,5 эв (см. ниже рис. 2, 3). Поэтому электроны проводимости стремятся установить и поддержать Φ упорядочение. При малых концентрациях они не могут повлиять на состояние кристалла в целом. Однако они могут локализоваться в определенной части кристалла и там создать настолько высокую степень ферромагнитного порядка, что их энергия за счет этого сильно понизится. Энергетическая выгодность автолокализации в ферромагнитной области была доказана в работах^{194, 195} на примере электрона проводимости в АФП. Ферромагнитная микрообласть, созданная электроном, может включать в себя ~ 100 (в EuTe) или даже ~ 1000 (в EuSe) магнитных атомов. Фактически такой комплекс «электрон + созданная им микрообласть другой фазы» представляет собой квазичастицу нового типа. Ниже она будет называться ферроном*). Эксперимент свидетельствует в пользу их существования в АФП EuSe и EuTe⁶.

В сильно легированных МП возможны коллективные ферронные состояния^{46; 196, 197}. Например, АФ кристалл распадается на области с ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением, первые из них с избытком, а вторые — с недостатком электронов проводимости. При относительно низких концентрациях носителей тока в АФП ферромагнитная часть кристалла представляет собой отдельные капли радиуса ~ 10 —100 Å, образующие периодическую структуру внутри АФ матрицы. При более высоких концентрациях АФ капли образуют периодическую структуру внутри Φ матрицы. В первом случае проводимость кристалла невелика, так как почти все электроны проводимости заперты в Φ каплях. Таким образом, при той критической концентрации носителей, когда ферромагнитная часть кристалла из многосвязной превращается в односвязную, проводимость кристалла должна резко возрасти. В случае Φ капель в АФ матрице она должна резко возрасти во внешнем магнитном поле, устанавливающем Φ упорядочение в кристалле и тем делока-

*) В работах автора обзора^{194, 195} эта квазичастица была неудачно названа «магнитным поляроном». М. А. Кривоглаз, который впоследствии занимался аналогичной задачей при $T \neq 0$, использовал для обозначения таких состояний термин «флуктуон»²⁰². Термин «феррон» точнее отражает физическую природу таких квазичастиц, как она сформулирована в названии исходной работы¹⁹⁵ «Ферромагнитные микрообласти в антиферромагнитных полупроводниках».

лизующем электроны, которые были заперты в его отсутствие в Ф-каплях^{46, 213}.

Такое разбиение вырожденных АФП на Ф и АФ области было обнаружено экспериментально в EuTe¹⁰⁶ и EuSe²¹². Кристаллы EuSe, отличающиеся по концентрации носителей в пять раз, при 1,6 °К отличаются по сопротивлению на 10 порядков, но в поле 10 кз, устанавливающем Ф-упорядочение в кристалле, сопротивление высокорезистивного образца падает на 10 порядков и становится того же порядка, что и низкорезистивного. Магнитные измерения подтверждают, что в первом из них Ф-область в отсутствие поля многосвязана, а во втором — односвязна²¹².

Аналогичные неоднородные состояния возможны при повышенных температурах в сильно легированных ФП, причем фазовый переход из однородного в неоднородное состояние, как правило, первого рода, так что ниже точки перехода неоднородное состояние может существовать как метастабильное⁸². Такая картина качественно соответствует наблюдавшейся в EuO^{190, 191}. При меньших концентрациях примеси с ростом температуры возможен переход вырожденных ФП из проводящего в изолирующее состояние, вызванный коллективной локализацией электронов на донорах с повышением степени ферромагнитного порядка в их окрестности. По-видимому, этим объясняется переход полуметалл — изолятор, происходящий в EuS со скачком сопротивления на 13 порядков¹⁰⁸, что на 5—6 порядков превышает скачок сопротивления во всех остальных известных случаях подобного перехода (V₂O₃ и т. д.). Кроме того, по-видимому, это единственный случай, когда в системе, обнаруживающей переход металл — изолятор, изолирующей является высокотемпературная фаза.

Даже и в тех случаях, когда электроны проводимости не приводят к неоднородным состояниям вырожденного магнитного полупроводника, они все равно сильно влияют на его магнитные свойства. Таким образом, меняя степень легирования полупроводника, можно управлять не только его электрическими, но и магнитными свойствами, например, легированием удается вдвое поднять точки Кюри ФП EuS и EuO (у последнего она может достигнуть 140 °К⁹). При больших степенях легирования исходное антиферромагнитное упорядочение в АФП может замениться на ферромагнитное. Это наблюдалось даже в материалах с относительно высокой точкой Нееля ~100 °К (например, MnTe¹⁷²).

В отличие от магнитных металлов, в вырожденных магнитных полупроводниках из-за малости фермиевской энергии электронов проводимости нельзя построить гамильтониан Гейзенберга, описывающий влияние электронов на магнитный порядок в кристалле. Это создает принципиальную возможность реализации в вырожденных МП магнитных структур, запрещенных в модели Гейзенберга.

МП обладают и другими уникальными свойствами. Например, в ФП достигается рекордная величина фарадеевского вращения плоскости поляризации света (~3 · 10⁶ град/см) при фарадеевской добротности на пять порядков выше, чем в ферромагнитных металлах^{101, 102}.

В настоящем обзоре систематизированы основные экспериментальные данные по ФП и АФП и изложены основные представления и результаты теории МП. Последняя формулируется в терминах *s* — *d*-модели С. В. Вонсовского, в которой все электроны в кристалле разделены на подвижные *s*-электроны и локализованные *d*-электроны. В случае соединений редких земель под *d*-электронами следует понимать электроны частично заполненных *f*-оболочек. Используется система единиц, в которой температура и магнитное поле имеют размерность энергии (*kT* → *T*, $2\mu_B H \rightarrow H$, $\hbar = 1$).

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

а) Магнитные свойства (экспериментальные данные)

1. Ферромагнитные полупроводники (табл. I). Из соединений европия наиболее интересны кристаллы EuO и EuS с кубической структурой типа NaCl. Ионы Eu⁺⁺ в них находятся в состоянии $^8S_{7/2}$ и орбитальный момент электронов отсутствует ($L = 0, S = J = 7/2$).

Таблица I
Ферромагнитные полупроводники (T_c — точка Кюри, Θ — парамагнитная температура Кюри, M_0 момент элементарной ячейки)

Материал	Кристаллическая структура	T_c , °К	Θ , °К	M_0 , ед. μ_B	Лите-ратура
CrBr ₃	Тригональная симметрия с вакансиями	37	~ 37	3,85	10
EuO	NaCl, $a = 5,141 \text{ \AA}$	66,8	76	6,8	6, 11
EuS	NaCl, $a = 5,968 \text{ \AA}$	16,3	19	6,87	6
EuB ₆	—	8	4	—	18, 19, 23, 24
Eu ₃ P ₂	Структура Ba ₃ P ₂ , $a = 9,026 \text{ \AA}$	25	33	6,8 } 7,03 }	22
Eu ₃ As ₃	То же, $a = 9,225 \text{ \AA}$	18	23		
Eu ₂ SiO ₄	Моноклинная (ферроэластик)	5,4	—	—	26-28
EuSiO ₄	Моноклинная орторомбическая, $T < 165 \text{ }^\circ\text{K}$	—	—	—	27
Eu ₃ SiO ₅	—	7 9	7 9	7 7	27, 30
GdN	NaCl	72	69	6,6	6
CdCr ₂ S ₄	Шпинель, $a = 10,244 \text{ \AA}$	84,5—97	135—156	5,15—5,55	9
CdCr ₂ Se ₄	», $a = 10,755 \text{ \AA}$	130—142	190—210	5,4—6	9
HgCr ₂ Se ₄	», $a = 10,753 \text{ \AA}$	106—120	192—200	5,4—5,64	9
CuCrTiS ₄	», —	4,4	0—25	—	9
CuCr ₂ Se ₃ Br	», $a = 10,416 \text{ \AA}$	274	345	5,25	9
CuCr ₂ Te ₃ I	», $a = 11,125 \text{ \AA}$	294	—	4,40	9
Dy(OH) ₃	Группа симметрии C_{3h} с осями $c = 3,56 \text{ \AA}$, $a = 6,26 \text{ \AA}$	—	—	—	—
Ho(OH) ₃	C_{3h} , $c = 3,53 \text{ \AA}$, $a = 6,24 \text{ \AA}$	3,5	4,4	—	25
(CH ₃ NH ₃) ₂ CuCl ₂	Перовскит	2,5 8,9	4,2	1	25 31-33

По этой причине и из-за малости анизотропии эти кристаллы почти идеальные гейзенберговские Ф. (Согласно ^{214, 215} поле анизотропии для EuO равно 190 э, а для EuS меньше 30 э). Существен обмен только внутри двух первых координационных сфер (число соседей $z_1 = 12, z_2 = 6$ соответственно). Интегралы обмена I_1 и I_2 для EuO равны $0,63 \text{ }^\circ\text{K}$ и $-0,07 \text{ }^\circ\text{K}$, для EuS $0,20 \text{ }^\circ\text{K}$ и $-0,08 \text{ }^\circ\text{K}$ соответственно ^{6, 96 *}). Константы анизотро-

*) Взятые из работ ^{6, 38, 96} величины определены так, что они составляют половину от обменного интеграла в \mathcal{H}_M (2.1).

ний в EuO измерены в работе ³⁷. Весьма ценную информацию о фазовых переходах в гейзенберговских Ф дают измерения критических индексов в этих материалах. Согласно ³⁴ спонтанный момент EuO вблизи точки Кюри T_c пропорционален $(T_c - T)^\beta$, ³³. Магнитная восприимчивость EuO выше T_c согласно ^{35,36} пропорциональна $(T - T_c)^{-1.30}$ (согласно ²¹⁶ $(T(T - T_c)^{-1.4})$.

Другую важную группу ФП составляют халькогенидные хромовые шпинели. Они имеют более сложную структуру, чем EuO и EuS, и поэтому менее удобные для проверки физических теорий. Но зато у них существенно выше T_c (у CuCr₂Te₃I она лежит даже в области комнатных температур), что весьма ценно с точки зрения их практического использования.

Существуют также сильно анизотропные ФП, в которых Ф упорядочение полностью или частично вызвано спиновым диполь-дипольным взаимодействием ($Dy(OH)_3$, Ho(OH)₃). Согласно ³³ резко анизотропное соединение $(CH_3NH_3)_2CuCl_2$ в непосредственной близости к T_c ведет себя как трехмерный магнетик, но уже при подъеме температуры на 1° его поведение соответствует двумерной системе.

В табл. I включены кристаллы GdN и EuB₆. Эти материалы синтезируются только с нарушением стехиометрии. Поэтому не ясно, не вызван ли их Ф косвенным обменом через свободные электроны или электроны дефектов.

2. А н т и ф е р о м а г н и т н ы е п о л у п р о в о д н и к и (табл. II). Их гораздо больше, чем ФП, и в табл. II представлены только наиболее интересные из них в отношении их электрических и магнитных свойств. Сведения о других АФП можно найти в книге ¹⁶.

Критические свойства АФ исследовались в работе ¹¹⁴, где было показано, что намагниченность подрешеток NiO пропорциональна $(T_N - T)^\beta$ с $\beta = 0,33$. Кристаллы EuTe и EuSe — изозелектронные с ФП EuO и EuS. Если первый из них ведет себя как гейзенберговский АФ с $I_1 = 0,10$ °К и $I_2 = -0,21$ °К ³⁸, поведение второго значительно сложнее и вряд ли может быть описано в терминах модели Гейзенберга (рис. 1).

Фазовый переход EuSe из упорядоченного в неупорядоченное состояние при 4,6 °К — первого рода. Ниже точки Нееля T_N 4,6 °К; его АФ структура такова: спины, принадлежащие одной и той же плоскости (III), параллельны друг другу, а последовательные плоскости упорядочены по типу ↑↓↑↓². Ниже 2,8 °К EuSe скачком переходит в ферримагнитное состояние ^{3, 4}, которое интерпретируется в ^{3, 4} как двухфазное: одна фаза — АФ типа MnO, другая — намагниченная типа ↑↓↑↓↑. Поэтому результирующий момент на ион Eu⁺⁺ оказывается не $7\mu_B$, а $1,68\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). При $2,8 < T < 4,6$ °К слабое магнитное поле переводит АФ упорядочение в ферримагнитное. В полях около 2000 эрстед ферримагнитное упорядочение скачком переходит в ферромагнитное ^{5, 6}. Ниже 1,8 °К существует другая АФ фаза ⁷.

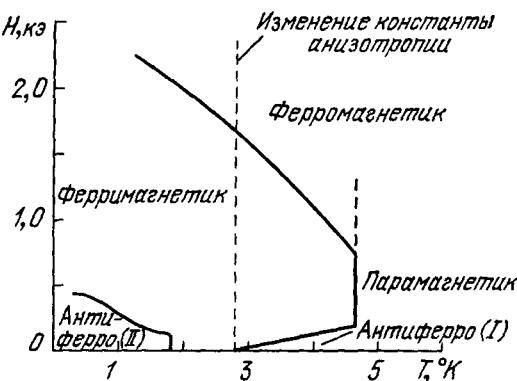


Рис. 1. Фазовая диаграмма EuSe.

Таблица II

Антиферромагнитные полупроводники

Материал	Кристаллическая структура	Тип упорядочения	T_N	Θ_p	$M_0, \text{ eg}$ μ_B	Лите-ратура
EuTe	NaCl, $a = 6,598 \text{ \AA}$	MnO	9,58	-6	6,7	1
EuSe	NaCl, $a = 6,195 \text{ \AA}$		4,6	9		2-7
Eu ₃ O ₄	Ромбическая структура $a = 10,10, b = 12,15, c = 3,51 \text{ \AA}$	Спины образуют ферромагнитные цепочки в направлении оси С. Моменты соседних цепочек направлены противоположно	5,3	7	7,8	12-14
EuLu ₂ O ₄	То же, $a = 9,49, b = 11,69, c = 3,65$		7,5	4	7	15
EuGd ₂ O ₄	То же, $a = 10,09, b = 12,11, c = 3,53$		4,5	2	13,3	15
Gd ₂ Se ₃	Th ₃ P ₄ с вакансиями		6	-10	7,75	8, 9
MnO	NaCl	ферромагнитной плоскости (111)	122	-610	5,0	16
MnSe	NaCl	MnO	173	-360	5,0	16
NiO	NaCl	MnO	520	-2600	2,0	16
CoO	NaCl	[001]	294	-320	3,8	16
MnTe	Гексагональная	\perp [0001]	323	-715	5,0	16
MnTe ₂	Гранецентрированная кубическая	ферромагнитной плоскости (001)	80	-520	5,0	16
LaMnO ₃	Орторомбическая симметрия	Упорядочение типа A с чередующимися ферромагнитными плоскостями	100	-500	3,9	16
CuFeS ₂	Тетрагональная	[001]	825			16
CoCl ₂	Тригональная	Ферромагнитные слои, связанные антипараллельно	25	-37	3,1	16
NiCl ₂			50	-75	—	16
ZnCr ₂ S ₄	Шпинель	Слабый ферромагнетик	18	18		9
HgCr ₂ S ₄	»	Геликоидальная с углом поворота $\varphi = 22^\circ$ при $4,2^\circ\text{K}$ и $\varphi = 10^\circ$ при 30°K С $\varphi = 42^\circ$ при $4,2^\circ\text{K}$	60	+137 -142	5,35 5,46	9, 161
ZnCr ₂ Se ₄	»		20	+115		9, 211

Следует отметить, что нейтронографические данные^{3, 4}, на основании которых ферромагнитное состояние в EuSe интерпретируется как двухфазное, могут соответствовать также неколлинеарному антиферромагнитному (НКАФ) упорядочению. Разумеется, в изотропном кристалле EuSe оно не может быть вызвано релятивистскими эффектами (слабый Ф Дзялошинского — Мория там невозможен.) Однако, если структура магнитного гамильтониана такова, что члены высших порядков по спину (биквадратичные и т. д.) сравнимы с его гейзенберговской частью, то НКАФ упорядочение возможно и в изотропных кристаллах^{39, 40}. Такая ситуация возможна, например, если сверхобмен сравним с прямым обменом между магнитными атомами. Магнитная анизотропия в EuSe очень мала ($\sim 100 \text{ э}^9$) и вряд ли может существенно влиять на магнитное упорядочение.

Кристалл Eu_3O_4 тоже метамагнетик^{12–14}. Он сильно анизотропен и в определенных отношениях может рассматриваться как квазиодномерный. В элементарной ячейке ионы Eu^{++} расположены вдоль оси c , образуя цепочки спинов, ориентированных в этом направлении. Соседние цепочки спинов антипараллельны друг другу. В поле $\approx 2 \text{ кэ}$ вдоль оси c все цепочки ориентируются параллельно друг другу. К тому же типу принадлежат и кристаллы EuLu_2O_4 и EuGd_2O_4 ¹⁵.

Представляют интерес также и слоистые магнетики CoCl_2 и NiCl_2 . Введение в них графита между слоями магнитных атомов делает их двумерными гейзенберговскими Ф⁴¹. Метамагнитна при $T < 25 \text{ }^\circ\text{K}$ и хромовая шпинель HgCr_2S_4 ⁸. Шпинели HgCr_2S_4 и ZnCr_2S_4 обнаруживают геликоидальное упорядочение.

б) Модель магнитного полупроводника

В основном состоянии МП все внешние оболочки анионов заполнены, внешние оболочки катионов пусты, внутренние d - или f -оболочки катионов заполнены лишь частично, но их электроны не могут принять участия в переносе заряда, поскольку из-за сильной корреляции между ними каждый d (f)-электрон локализован на своем ионе. (Совершенно иной характер носит локализация электронов доноров: они движутся с атома на атом в окрестности дефекта). Зона проводимости получается в результате гибридизации частично заполненных и полностью пустых состояний оболочек катионов. Аналогично этому, дырочная зона получается в результате гибридизации d (f)-оболочек катионов и внешних оболочек анионов.

Весьма полезной для описания МП оказалась $s - d$ -модель Вонсовского⁴². В ней все электроны разделены на подвижные, к которым относятся и электроны доноров (« s -электроны») и локализованные (« d -электроны», роль которых в соединениях редких земель играют f -электроны):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_M, \quad \mathcal{H}_A = -A \sum (S_g s)_{\sigma\sigma'} a_{g\sigma}^* a_{g\sigma'}, \\ \mathcal{H}_B &= B \sum a_{g\sigma}^* a_{g+\Delta\sigma}, \quad \mathcal{H}_M = -\frac{I}{2} \sum (S_g S_{g+\Delta}), \end{aligned} \quad (2.4)$$

где $a_{g\sigma}^*$, $a_{g\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения s -электрона с проекцией спина σ на катионе g , S_g и s — операторы спина d -электронов атома g - и s -электрона соответственно, Δ — вектор, соединяющий ближайших соседей. Спины всех катионов имеют величину S .

Эта модель допускает обобщения на случай орбитального вырождения коллективизированных электронов, незамороженного момента d -электронов⁴⁴, наличия носителей двух знаков и т. д. Что, однако, еще более важно, она остается справедливой, если даже волновая функция носителя тока построена из состояний того же типа, что и локализованные элек-

троны (электрон движется по d -уровням). В принципе, в этом случае более последовательной кажется модель Хаббарда⁴³, где нет разделения на локализованные и коллективизированные электроны, но учитывается кулоновское отталкивание между электронами на одном и том же атоме. Однако можно строго доказать, что в пределе очень сильного отталкивания модель Хаббарда эквивалентна частному случаю $s - d$ -модели ($A < 0$, $S = 1/2$)⁴⁵.

Всюду, где не оговорено специально, решетка катионов считается простой кубической с постоянной a ($\mathbf{g} = an_x, an_y, an_z$, $n_i = 0, \pm 1, \dots$). Укажем порядки величин в гамильтониане (2.1). В приближении ближайших соседей (z — их число) энергия магнитного упорядочения равна zJS^2 . Она имеет порядок $10^{-3} - 10^{-1}$ эв, т. е. заведомо мала по сравнению с энергией $s - d$ -обмена AS и шириной зоны проводимости $W = 2z|B|$. Что же касается двух последних величин, то между ними могут быть самые разнообразные соотношения. Если зона проводимости построена из d -состояний (например, хромовые шпинели, о чем свидетельствует малая подвижность электронов в них¹⁰⁷), то обычно $AS \sim 1 - 10$ эв, $W \sim \sim 0,1 - 1$ эв⁵⁴, т. е. $AS \gg W$. Однако в ряде материалов, таких, как халькогениды Eu, где эффективная масса носителя тока m^* порядка массы свободного электрона $W \sim z/m^*a^2 \sim 5 - 10$ эв, $AS \sim 0,5$ эв, т. е. $W \gg AS$.

В ряде работ были проведены расчеты с целью определения параметров гамильтониана (1). В работах^{64, 65, 217} предпринята попытка построить теорию сверхобмена в халькогенидах Eu, которая объясняла бы, почему одни из этих изоэлектронных соединений Ф, а другие АФ. В работе⁶⁶ теоретически исследована магнитная анизотропия в них, а в работе⁶⁷ выполнен расчет структуры энергетических зон в этих материалах.

Кроме взаимодействия с локализованными моментами, в МП может быть существенным взаимодействие носителей с оптическими фононами. В нормальных условиях последнее значительно слабее первого. Кроме того, полярные эффекты носят общий характер как для магнитных, так и для немагнитных полупроводников и потому не могут объяснить специфику свойств МП (исключение представляет полярон малого радиуса, обсужденный в гл. 3).

в) Эффективный гамильтониан системы^{*} в случае узких зон проводимости

Зинер⁶⁸ обратил внимание, что в кристаллах, в которых магнитные атомы M находятся в различных спиновых состояниях M^{n+} и $M^{(n-1)+}$ возможно специфическое обменное взаимодействие между ними, вызванное переходом электрона с иона $M^{(n-1)+}$ на ион M^{n+} и обратно (двойной обмен). Такие переходы совершаются электронами, находящимися в локализованных состояниях, т. е. когда кристалл в целом ведет себя как изолятор. В работе⁶⁹ был найден энергетический спектр системы, состоящей из двух одинаковых магнитных атомов и электрона, который может переходить между ними. Считалось, что в гамильтониане (2.1) $|B| \ll |A|S, I = 0$.

В этом разделе будет изложен результат решения задачи о движении электронов проводимости в кристалле с узкой зоной $W \ll |A|S$ ^{70-73, 76}. Эта задача отличается от исследованной в⁶⁹ тем, что электрон совершает переходы между сколь угодно большим числом атомов, взаимодействующих между собой еще и обменными силами иной природы ($I \neq 0$). Ее решение нельзя получить непосредственным обобщением результатов работы⁶⁸, так как там существенно используется сохранение полного спина системы два атома + электрон, а здесь такая величина для любой пары атомов не сохраняется из-за их взаимодействия с другими атомами.

Физическая картина здесь такова. В нулевом приближении по W/AS в \mathcal{H} (2.1) можно пренебречь членом \mathcal{H}_B , описывающим переходы электрона с атома на атом. Это значит, что каждый s -электрон фиксирован на каком-то атоме g , и из-за $s - d$ -обмена его спин должен объединиться со спином этого атома S_g в единый спин S_{tg} , равный $S + (1/2)$ при $A > 0$ и $S - (1/2)$ при $A < 0$. При этом достигается полный выигрыш в энергии $s - d$ -обмена E_A , равный $(-AS/2)$ при $A > 0$ и $A(S + 1)/2$ при $A < 0$ ($s - d$ -сдвиг).

При учете члена \mathcal{H}_B становятся возможными переходы электрона с атома на атом. Чтобы в результате перехода не получилось проигрыша в энергии $s - d$ -обмена, спин электрона должен при переходе повернуться таким образом, чтобы при $A > 0$ стать параллельным (при $A < 0$ антипараллельным) спину атома, на который он пришел. Таким образом, движение электрона по кристаллу эквивалентно перемещению по нему «неправильного» спина $S_t = S \pm (1/2)$. Такая квазичастица в определенном смысле сходна с поляроном малого радиуса, и потому для нее было предложено⁷⁰ название «спинполярон» (см. п. б) гл. 3 *).

В работах⁷⁰⁻⁷² был развит общий подход к проблеме, справедливый при любых величинах S . Проще всего описать движение спин-полярона в случае, когда спины магнитных атомов можно рассматривать как классические векторы ($2S \gg 1$), не меняющие своего направления при электронных переходах. На каждом атоме g вводится локальная система координат с осью z_g , направленной вдоль спина этого атома S_g . Тогда в первом приближении по W/AS гамильтониан системы (2.1) можно записать в приближении ближайших соседей в виде⁷²

$$\mathcal{H} = -AS \sum \sigma_l a_{g\sigma_l}^* a_{g\sigma_l} + B \sum \exp(2\sigma_l i \tilde{\gamma}_{gg+\Delta}) \cos\left(\frac{\theta_{gg+\Delta}}{2}\right) a_{g\sigma_l}^* a_{g+\Delta\sigma_l}, \quad (2.2)$$

$$\tilde{\gamma}_{gg+\Delta} = \arctg \left\{ \cos\left(\frac{\theta_g + \theta_{g+\Delta}}{2}\right) \left[\operatorname{tg}\left(\frac{\Phi_g - \Phi_{g+\Delta}}{2}\right) \right] \left[\cos\left(\frac{\theta_g - \theta_{g+\Delta}}{2}\right) \right]^{-1} \right\};$$

здесь полярный угол θ_g и долгота Φ_g определяют направление оси z_g в общей системе координат, $\theta_{gg+\Delta}$ — угол поворота спина при переходе между атомами, который здесь совпадает с углом между спинами S_g и $S_{g+\Delta}$, но структура второго члена в (2.2) остается неизменной, если они и не совпадают. При $\sigma_l = 1/2$ спин электрона параллелен, а при $\sigma_l = -1/2$ антипараллелен спину каждого магнитного атома, через который электрон проходит.

Структура гамильтониана (2.2) допускает простую физическую интерпретацию. Первый член дает $s - d$ -сдвиг, который всегда максимален независимо от ориентации спинов магнитных атомов. От него зависит эффективный интеграл перехода между двумя атомами (коэффициент перед $a_{g\sigma_l}^* a_{g+\Delta\sigma_l}$). Он максимален при параллельных спинах атомов и обращается в нуль при антипараллельных. Это следует из того, что в соответствии со структурой \mathcal{H}_B в (2.1) переход электрона с атома на атом происходит с сохранением проекции спина σ (в общей системе координат). Тогда, например, при $A > 0$, спин электрона параллелен спину атома, на котором он находится. Если спин соседнего атома направлен так же, то после перехода на него спин электрона имел бы прежнюю энергетически

^{*)} Примером, по-видимому, может служить CdCr_2Se_4 , в котором появление электрона в зоне проводимости соответствует замене одного из регулярных ионов Cr^{3+} на Cr^{2+} . Из-за трансляционной инвариантности кристалла электрон переходит с одного иона Cr на другой, так что ион Cr^{2+} как бы перемещается по кристаллу. Ошибочно часто встречающееся в литературе утверждение, что переход иона Cr^{3+} в состояние Cr^{2+} означает захват электрона на локальный уровень.

выгодную ориентацию и относительно спина этого атома. Если же спин соседнего атома направлен противоположно, то после перехода на него спин электрона оказался бы антипараллелен спину этого атома, что в принятом приближении запрещено.

При квантовой трактовке спинов структура гамильтониана резко усложняется. Ниже будут воспроизведены результаты работ⁷⁰⁻⁷² лишь в двух пределах: когда упорядочение в кристалле близко к Ф или АФ.

Для корректного описания взаимодействия носителей тока с магнитной подсистемой в таких системах принципиально необходимо учитывать участие их спинов в этой подсистеме. Как уже говорилось, носитель тока в такой системе эквивалентен «неправильному» спину $S \pm 1/2$, передвигающемуся по кристаллу. Поэтому и магнитное упорядочение здесь специфично в том смысле, что оно реализуется в системе атомов с переменными величинами спинов.

Идеальное Ф упорядочение здесь следует понимать в том смысле, что полный момент системы максимальен. Качественно означает, что спины всех атомов, независимо от того, есть ли на них электроны проводимости или нет, направлены одинаково. Переходы электронов с атома на атом лишь меняют длину векторов спина, не меняя их направления.

Наличие в такой системе магнона означает, что по кристаллу распространяется волна отклонений спина, специфика которой состоит в том, что ее движение происходит на фоне движения по кристаллу «неправильных» спинов $S \pm (1/2)$. Введем оператор b_g^* рождения магнона на атоме g , определив его как изменяющий проекцию спина атома с максимально возможной до меньшей ее на единицу, а оператор его уничтожения b_g как сопряженный, причем они должны подчиняться бозевским соотношениям. Такое определение, будучи инвариантно относительно величины спина атома, может быть использовано и при переменных спинах. Поскольку гамильтониан (2.1) сохраняет проекцию S_T^z полного момента системы S_T (включая спины электронов проводимости), то тем же свойством должно обладать и полное число магнонов, так как оно равно $S_T - S_T^z$. Поэтому в гамильтониан системы магнонные операторы могут входить лишь в четных степенях. Ясно также, что поскольку полный выигрыш в $s - d$ -обмене достигается при любой ориентации спинов S_{tg} , магнонные операторы не могут входить в член, пропорциональный $s - d$ -обменному интегралу. Этого достаточно, чтобы установить общую структуру эффективного гамильтониана системы в спин-волновой области в первом порядке по W/AS :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{H}_M - \frac{AS^1}{2} \sum \alpha_g^* \alpha_g + B \sum \alpha_g^* \alpha_{g+\Delta} + \\ + B \left[\sum \left[\frac{b_g^* b_{g+\Delta}}{2S+1} - \left(1 - \sqrt{\frac{2S}{2S+1}} \right) (b_g^* b_g + b_{g+\Delta}^* b_{g+\Delta}) \right] \alpha_g^* \alpha_{g+\Delta} \right. \\ \left. (A > 0), \quad (2.3) \right]$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \frac{A(S+1)}{2} \sum \alpha_g^* \alpha_g + \frac{2SB}{2S+1} \sum \alpha_g^* \alpha_{g+\Delta} + \\ + \frac{B}{2S+1} \sum \left[b_{g+\Delta}^* b_g - 2S \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{2S}} \right) (b_g^* b_g + b_{g+\Delta}^* b_{g+\Delta}) \right] \alpha_g^* \alpha_{g+\Delta} \\ (A < 0). \quad (2.4) \end{aligned}$$

Здесь α_g^* , α_g — операторы рождения и уничтожения спин-полярона на атоме g , приближенно подчиняющиеся фермиевским перестановочным соотношениям. Зависящие от спина коэффициенты находятся путем, указанным в работах⁷⁰⁻⁷². В выражениях (2.3), (2.4) по условию $zIS^2 \ll W$

не учтено изменение гамильтониана \mathcal{H}_M из-за наличия «неправильных» спинов. Результаты (2.3), (2.4) подтверждены в работах^{80, 81}.

В случае АФ рождение магнона означает отклонение спина от направления момента его подрешетки. Так как моменты обеих подрешеток направлены противоположно, проекция полного момента системы не выражается через полное число магнонов, и потому оно не является интегралом движения. Член, не содержащий магнитных операторов, в этом случае отсутствует, так как в согласии с (2.2) переходы электрона без изменения направлений спинов при $\theta_{gg+\Delta} = \pi$ запрещены, и разложение эффективного гамильтониана по магнонам сразу начинается с линейных членов⁷⁶

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M - \frac{AS}{2} \sum \alpha_g^* \alpha_g + \frac{iB}{\sqrt{2S+1}} \sum e^{i(\pi \cdot g)} (b_{g+\Delta} + b_g^*) \alpha_g^* \alpha_{g+\Delta} \quad (A > 0), \quad (2.5)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \frac{A(S+1)}{2} \sum \alpha_g^* \alpha_g + \frac{iB\sqrt{2S}}{2S+1} \sum e^{i(\pi \cdot g)} (b_{g+\Delta}^* + b_g) \alpha_g^* \alpha_{g+\Delta} \quad (A < 0), \quad (2.6)$$

где для простой кубической решетки вектор $\pi \equiv (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$. Качественно наличие в (2.5), (2.6) членов, линейных по магнонам, объяснено в п. б. гл. 4.

Де Жаном⁷⁴ ранее был предложен гамильтониан для МП, совпадающий с (2.2), если положить все $\gamma_{gg+\Delta} = 0$. Это означает, что он может быть справедлив только при $T = 0$. Как видно из формул (2.5), (2.6), точность гамильтониана (2.2) при $\theta_{gg+\Delta} = \pi$, если учесть повороты спинов, есть $1/\sqrt{2S+1}$, а не обычная точность классического приближения $1/2S$. Это следует из того, что наличие на атоме магнона означает поворот спина атома на угол $\sim 1/2S$. Члены в гамильтониане системы, пропорциональные числу магнонов на атоме, т. е. b^*b , соответственно этому имеют порядок $1/2S$ (см., например, (2.3), (2.4)). Но гамильтонианы (2.5), (2.6) не квадратичны, а линейны по магнитным операторам, и потому коэффициенты перед этими линейными членами $\sim 1/\sqrt{2S}$ при $S \rightarrow \infty$. Если при реальных значениях спинов неравенство $1/2S \ll 1$ еще выполняется, то практически $1/\sqrt{2S+1} \sim 1$. Поэтому использование (2.2) для АФ упорядочения может привести к серьезным ошибкам.

3. НЕВЫРОЖДЕННЫЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

a) Оптические, электрические и фотоэлектрические свойства

Ферромагнитные полупроводники обладают весьма специфическими электрическими и оптическими свойствами, обусловленными наличием спонтанной намагниченности. К ним следует отнести прежде всего гигантский сдвиг края собственного поглощения E_g , происходящий при понижении температуры и начинаящийся еще до появления спонтанной намагниченности. Во всех ФП, за исключением CdCr_2S_4 , эти сдвиги в красную сторону и достигают нескольких десятых эв при изменении температуры на $10-100^\circ$, т. е. его скорость на один — два порядка выше, чем в обычных полупроводниках (см., например, ^{6, 8, 125}).

Магнитное поле H уменьшает сдвиг вблизи T_c , но мало сказывается на положении края при $T \rightarrow 0$. На рис. 2 представлена зависимость края поглощения от T и H в EuS ⁶. В EuO сдвиг достигает 0,25 эв, уменьшая ширину щели на 25%⁸⁵. По-видимому, наиболее сильно этот эффект выражен в HgCr_2Se_4 (рис. 3), где ширина щели уменьшается втрое⁸⁶.

Красный сдвиг пропорционален изменению намагниченности только при T , существенно ниже T_c . Он происходит и при $T > T_c$, причем полная величина сдвига в ПМ (парамагнитной) области того же порядка, что

и в Ф. Энергии края поглощения при $T \gg T_c$ для некоторых ФП следующие: EuO 1,1 эв, EuS 1,65 эв⁶; CdCr₂S₄ 1,57 эв, CdCr₂Se₄ 1,32 эв и HgCr₂Se₄ 0,84 эв¹²⁵.

Фарадеевское вращение плоскости поляризации в ФП достигает значений выше, чем в Ф металлах, причем фарадеевская добротность (вращение

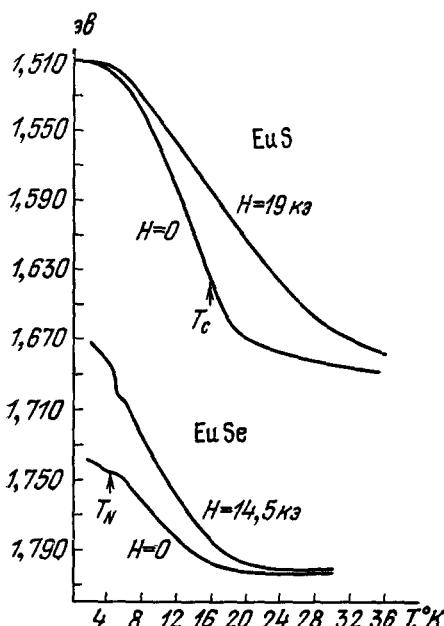


Рис. 2. Температурная зависимость края поглощения (E_g) в EuS, EuSe.

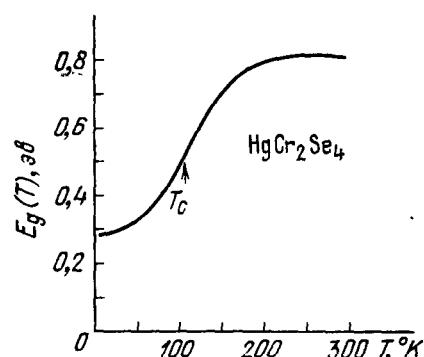


Рис. 3. Температурная зависимость края поглощения в HgCr₂Se₄.

на единицу затухания интенсивности света) в ФП на пять порядков больше, чем в металлах. Фарадеевское вращение у EuO вблизи длины волны 0,61 мкм равно $8,5 \cdot 10^5$ град/см¹⁰⁰. В EuS вращение достигает рекордной величины (рис. 4):

при 8 °К в поле 11,5 кэ оно равно $1,4 \cdot 10^6$ град/см и $1,5 \cdot 10^6$ град/см для пиков около 2,1 эв и 4,3 эв соответственно. Экстраполяция этих величин к полному насыщению магнитного момента дает для них значения $2 \cdot 10^6$ град/см и $2,7 \cdot 10^6$ град/см^{101, 102}.

Электрические свойства чистых кристаллов изучены плохо, и данные по ним иногда не согласуются друг с другом. Так, согласно работам

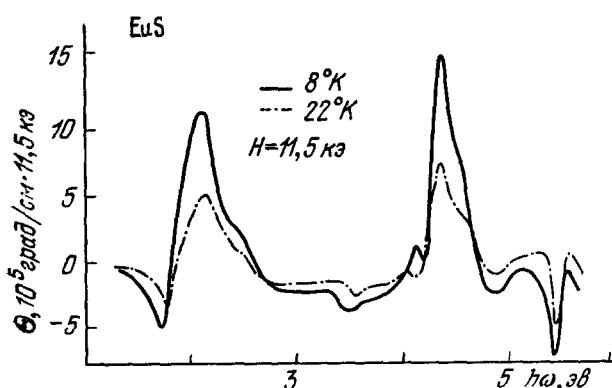


Рис. 4. Фарадеевское вращение в EuS.

^{103, 104} проводимость чистых кристаллов EuO при 300 °К $\sim 10^{-8}$ ом⁻¹см⁻¹, ее энергия активации 0,60 эв. Согласно же ¹⁰⁵ в зависимости от чистоты образца энергия активации меняется от 0,55 до 1,1 эв. Для EuO характерна малая глубина донорных уровней: примесь Gd создает уровни глубиной 0,017 эв (при $T \gg T_c$) ¹¹². Уровни анионных вакансий в EuO существенно

ниже. Мелкие уровни обусловлены высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ_0 у EuO (23,9 э¹²³). В EuS уровни, по-видимому, глубже, так как ϵ_0 равна 13,2 э¹²⁴.

Для не слишком сильно легированных ФП характерна немонотонная зависимость ρ от T , типа изображенной на рис. 5, а для $n = \text{Cd}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ¹⁰⁷. Аналогичные результаты были получены для EuO и EuS с не очень высокими концентрациями доноров ^{109–112} (см. ниже рис. 18).

Как видно из рис. 5, а, нормальный коэффициент Холла R_0 ведет себя аналогично ρ , однако термо-э. д. с. в окрестности T_c обнаруживает

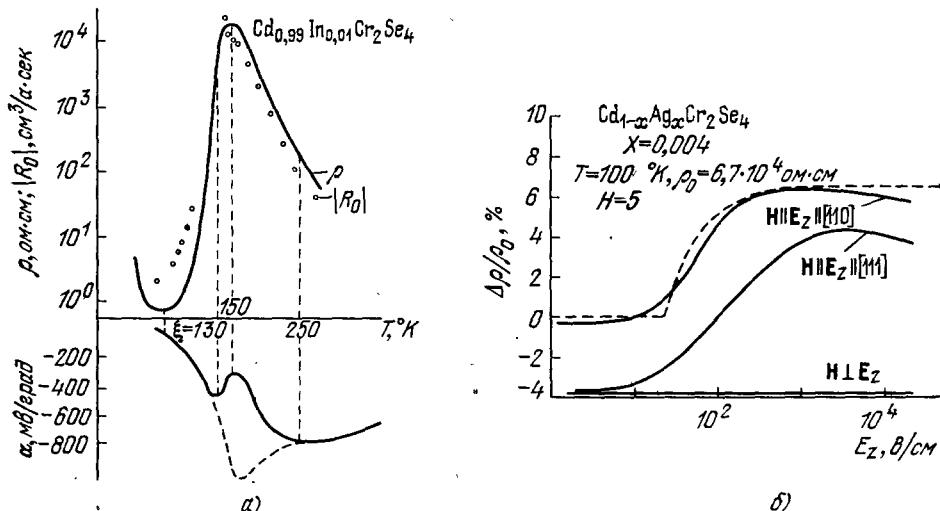


Рис. 5. Сопротивление, термо-э. д. с. и константа Холла n -CdCr₂Se₄ (а) и магнетосопротивление p -CdCr₂Se₄ (б) (H -в σ).

аномалии. Холловская подвижность электронов $u_H = R_0 \rho^{-1}$ оказывается малой, между 0,1 и 10 см²/в·сек, что свидетельствует об узости их зоны.

В работе ¹¹³ было установлено, что поведение дырок в p -CdCr₂Se₄ сильно отличается от поведения электронов в n -CdCr₂Se₄. Подвижность дырок гораздо больше, чем электронов — в районе 160 °К она достигает 200 см²/в·сек. В отличие от кристаллов n -типа, сопротивление кристаллов p -типа не проходит через максимум вблизи T_c , а монотонно падает с температурой (аналогично этому, отсутствует пик в районе T_c у кристаллов p -EuO, отожженных в атмосфере кислорода ¹⁰⁹). Если n -кристаллы обнаруживают очень большое отрицательное поперечное магнетосопротивление (вблизи T_c поле в 10 кгс меняет сопротивление на порядок), то поперечное магнетосопротивление p -кристаллов на 2—3 порядка меньше, ниже T_c отрицательно, а выше — положительно. Согласно работе ¹¹⁸ при $T < T_c$ продольное магнетосопротивление p -кристаллов ведет себя совсем иначе, чем поперечное: в очень слабых электрических полях оно отрицательно, но возрастает с ростом электрического поля в интервале полей от 30 до 300 в/см, становясь положительным (рис. 5, б). Оно зависит от ориентации полей относительно кристаллографических осей образца. Выше $T_c = 130$ °К эффект исчезает (его уже нет при 135 °К), т. е. он обусловлен дальним магнитным порядком. Возможно, положительное магнетосопротивление можно объяснить усилением спиновых волн дырками, нагретыми электрическим полем ¹¹⁸.

Все эти данные свидетельствуют, что взаимодействие дырок со спинами магнитных атомов значительно слабее, чем электронов, и, по-видимому, не является доминирующим механизмом их рассеяния при $T \geq T_c$. По-видимому, дырки в CdCr_2Se_4 движутся в основном по немагнитным атомам, в то время как электроны — по магнитным. Как отмечено в работе¹¹³, отрицательное магнетосопротивление в $n\text{-CdCr}_2\text{Se}_4$ вызвано не только повышением степени порядка в поле, но и сдвигом вниз дна зоны проводимости.

Следует отметить, что интерпретация данных по эффекту Холла в ФП неоднозначна из-за необходимости разделить нормальный и аномальный эффект Холла. В работах^{113, 120} это делалось в предположении, что соответствующие константы не зависят от магнитного поля. Однако было указано¹¹³, что для $n\text{-CdCr}_2\text{Se}_4$ такая процедура неприменима из-за сильной нелинейной зависимости эффекта от поля. В работах^{119, 121, 122} считается, что в EuO и EuS аномальный эффект Холла пренебрежимо мал. Это допущение представляется достаточно обоснованным, поскольку оно подтверждается прямым экспериментом при $T \ll T_c$, когда аномальный эффект Холла должен был быть максимальен¹²¹.

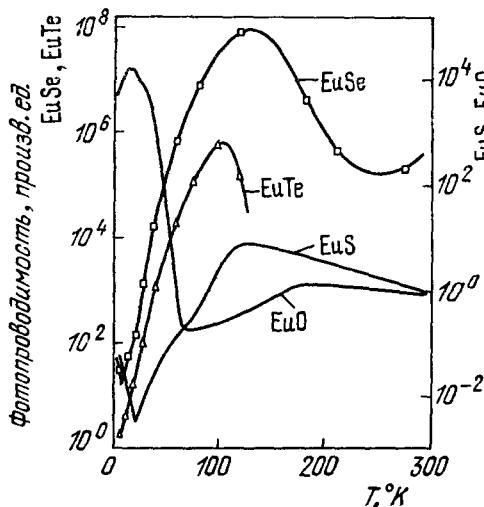


Рис. 6. Температурная зависимость фотопроводимости EuO, EuS, EuSe, EuTe⁶.

жимо мал. Это допущение представляется достаточно обоснованным, поскольку оно подтверждается прямым экспериментом при $T \ll T_c$, когда аномальный эффект Холла должен был быть максимальен¹²¹.

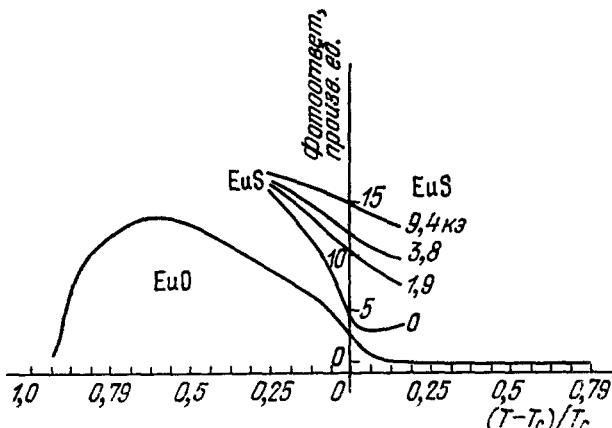


Рис. 7. Температурная зависимость фотопроводимости EuO, EuS¹³¹⁻¹³⁴.

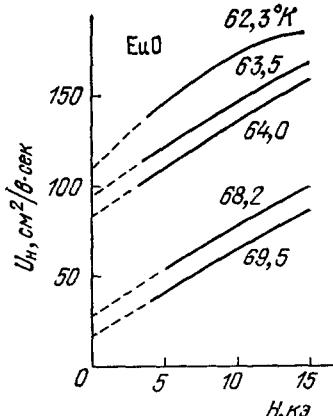


Рис. 8. Подвижность электронов в EuO.

Многие ФП — фотопроводники, и этим можно воспользоваться, чтобы получить информацию о проводимости чистых кристаллов при низких температурах, когда непосредственно ее измерить не удается. Форма кривой фоточувствительности, вообще говоря, иная, чем у кривой поглощения. Частота края поглощения для EuS соответствует той, при которой фоточувствительность падает до половины максимального значения. Форма кривой фоточувствительности слабо зависит от температуры, но ее максимум

симум сдвигается с температурой по тому же закону, что и край поглощения⁶. Максимальная чувствительность возрастает с полем H , причем эффект тем сильнее, чем ближе температура к T_c . Характер зависимости максимальной чувствительности от температуры у разных авторов различный — по-видимому, из-за различной степени дефектности кристаллов. Для сравнения представлена фоточувствительность EuO и EuS по⁶ (рис. 6) и¹³¹⁻¹³⁴ (рис. 7).

Обращает на себя внимание отсутствие заметных минимумов фотопроводимости вблизи T_c на рис. 7, в то время как на рис. 6 для EuS он очень глубокий. По-видимому, это связано с тем, что использованные в работе¹³¹ кристаллы EuS были более совершенны. Исследование эффекта Холла при фотопроводимости в EuO¹³⁴ показало, что носители — электроны. На рис. 8 представлена холловская подвижность фотоэлектронов u_H в EuO по¹³⁴.

Фотопроводимость наблюдалась также в CdCr₂Se₄¹³⁵⁻¹⁴⁰, причем, в отличие от EuO, EuS, ниже T_c на кривой фоточувствительности здесь

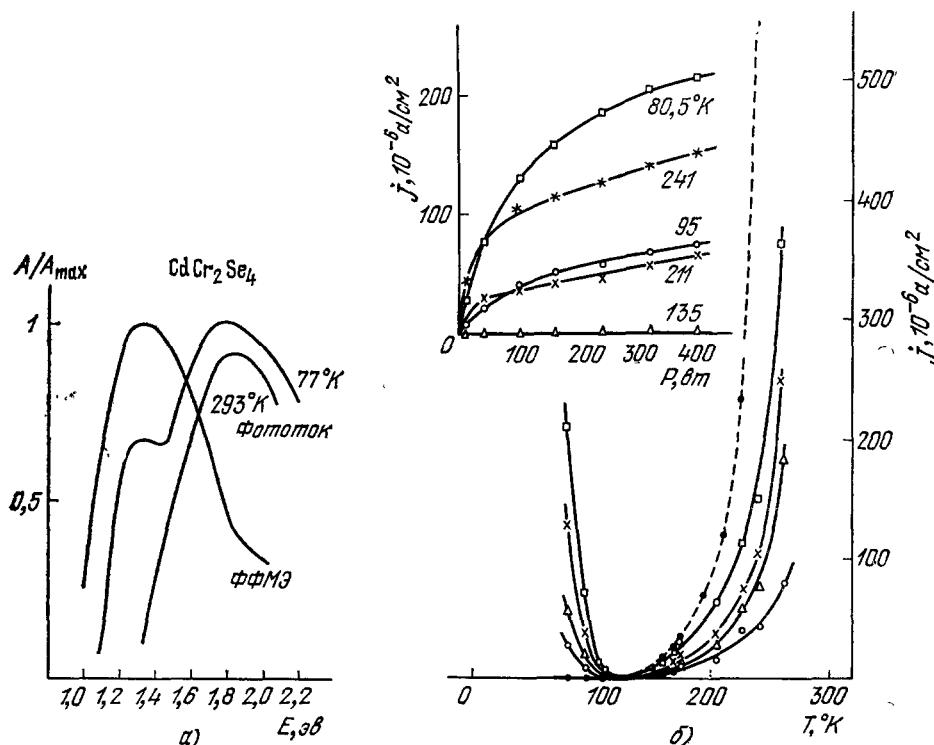


Рис. 9. Спектральная зависимость фотопроводимости и фотоферромагнитного эффекта (ФФМЭ) в CdCr₂Se₄ (а) и фотоответ в CdCr₂Se₄ как функция интенсивности света P и температуры (б).

появляется еще один максимум (рис. 9, а)*. Согласно¹³⁸ она мала в чистых кристаллах и резко возрастает при введении 1% Ga. Вблизи T_c она проходит через глубокий минимум (рис. 9, б). Согласно²³² фотомагнето-сопротивление CdCr₂Se₄ положительное с максимумом в T_c .

* АВТОР ПРИЗНАТЕЛЕН В. Г. ВЕСЕЛАГО ЗА ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭТОГО РИСУНКА.

б) Спектр носителей тока в ферромагнитных полупроводниках с узкими зонами

Проводимое в п. б) и в) исследование энергетического спектра свободных носителей заряда в ФП дает возможность объяснить основные закономерности красного сдвига. Его удобнее начать со случая узких зон $W \ll AS$, который, по-видимому, реализуется в хромовых шпинелях. Как видно из (2.3), (2.4), при $A < 0$ взаимодействие со спинами магнитных атомов проявляется уже при $T = 0$, когда магнонов нет: оно уменьшает в $1 + (1/2S)$ раз эффективный блоховский интеграл, а следовательно, и ширину энергетической зоны носителя, обратно пропорциональную его эффективной массе. Этот результат работы ⁷⁰, впоследствии подтвержденный в работах ^{77, 78}, напоминает утяжеление носителя в полярных кристаллах из-за электрон-фононного взаимодействия. Физически оно вызвано тем, что состояние с максимальной проекцией суммарного спина атома g и электрона на нем $S_t = S - (1/2)$ есть суперпозиция двух состояний: ($S_g^z = S$, $\sigma = -1/2$) и ($S_g^z = S - 1$, $\sigma = 1/2$). Но при $\sigma = 1/2$ электрон не может перейти на соседний атом, имеющий проекцию спина $S_{g+\Delta}^z = S$, так как спины атома $g + \Delta$ и электрона на нем оказались бы параллельны друг другу, и их суммарный спин равнялся бы $S + 1/2$. Поэтому электронные переходы происходят только тогда, когда проекция спина электрона принимает значение $\sigma = -1/2$. Из-за этого возрастает время жизни электрона на атоме, τ , а ширина зоны $\sim \tau^{-1}$ убывает. При $A > 0$ электрон имеет фиксированную проекцию спина $\sigma = 1/2$, и переходы возможны всегда, т. е. ренормировка спектра при $T = 0$ не происходит.

Следует отметить, что ранее эта задача при $A < 0$ рассматривалась в ⁷⁹, но из-за некорректного учета $s - d$ -обмена полученные там результаты ошибочны: $s - d$ -сдвиг не достигает $A(S + 1)/2$, а ширина зоны носителя экспоненциально мала. Таким образом, энергия основного состояния по ⁷⁹ существенно выше, чем полученная из (2.4), что указывает на неточность ⁷⁹.

Температурная зависимость спектра носителей легко находится из (2.3), (2.4) в первом порядке теории возмущений по параметру $1/2S$, предполагаемому малым. Зависящая от температуры электронная энергия \tilde{E}_k (k — квазимпульс) дается выражением ($s - d$ -сдвиг опущен):

$$\begin{aligned} \tilde{E}_k &= z\tilde{B}\gamma_k, \quad \tilde{B} = B \left[1 + \frac{1}{2SN} \sum_q (\gamma_q - 1) m_q(\omega_q^0) \right], \\ \omega_q^0 &= J(1 - \gamma_q), \quad J = zIS, \quad \gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\Delta} e^{i(k \cdot \Delta)}, \end{aligned} \tag{3.1}$$

где m_q — магнонная функция распределения. Как видно из (3.1), с повышением T эффективный блоховский интеграл уменьшается, т. е. дно спин-полярной зоны сдвигается вверх. При $T = J$ этот сдвиг пропорционален $T^{5/2}$, т. е. более слабый, чем изменение намагниченности.

При более высоких температурах $J \ll T \ll JS$ сдвиг пропорционален T , т. е. изменению намагниченности в этой области температур. При температурах $\sim T_C$ и выше удается найти лишь грубые характеристики электронного спектра типа моментов электронной плотности ⁷². Из их анализа следует, что и тогда форма электронной зоны при $2S \gg 1$ меняется мало. Второй момент вблизи T_C в 1,22 раза, а при $T \rightarrow \infty$ в 1,42 раза меньше, чем при $T = 0$. Если считать, что сдвиг края поглощения зависит от температуры аналогичным образом, то он должен был бы определяться коррелятором для ближайших соседей, а его полная вели-

чины при $T \gg T_C$ составляла бы $\sim 60\%$ от сдвига от 0 до T_C (на эксперименте наблюдалось даже больше (рис. 3)).

В работе ⁷⁸ методом когерентного потенциала получено, что при $A < 0$ ширина зоны носителей при $T \rightarrow \infty$ в $\sqrt{S+1}/\sqrt{2S+1}$ раз меньше $2z |B|$, что при $S \gg 1$ переходит в результат ⁷² для второго момента.

в) Спектр носителей тока в ферромагнитных полупроводниках с широкими зонами

В случае $W \gg AS$ (например, EuO, EuS) существенно, что электронная энергия не аналитична по AS/W ^{89, 90}. Легко убедиться, что получающееся из (2.1) в первом приближении по AS/W выражение $\tilde{E}_{k\sigma} = E_k - A\bar{S}\sigma$, где \bar{S} — средняя намагниченность кристалла на атом, несправедливо, если направление локального момента медленно меняется в пространстве. Например, в геликоиде с вектором q энергия электрона с импульсом k при классическом рассмотрении спинов ($2S \gg 1$) дается точным выражением⁹²:

$$\tilde{E}_k = \frac{E_k + E_{k+q}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_k - E_{k+q})^2 + A^2 S^2}, \quad E_k = zB\gamma_k \quad (3.2)$$

(еще раньше оно было получено для $q = \pi$ ²¹⁸). Рассмотрим его в пределе $W \gg AS$. Очевидно, при $k \rightarrow 0$ и $q \ll q_0 = \sqrt{2m^*AS} (1/m^* = 2 |B|/a^2)$ выигрыш в энергии $s-d$ -обмена равен $(-\frac{1}{2}|A|S/2)$, т. е. тому, который достигается в ферромагнетике, хотя здесь $\bar{S} = 0$. Физически это связано с тем, что спин электрона при $q \ll q_0$ адиабатически следует за направлением локального магнитного момента, подстраиваясь к нему, чтобы во всех точках кристалла получить полный выигрыш в энергии $s-d$ -обмена. Если бы проекция спина электрона была неизменна, винтовая структура воспринималась бы им как периодически чередующиеся друг с другом потенциальные горбы и ямы, и электрон при достаточно больших AS и малых q можно было бы считать захваченным одной из ям. С учетом же подстройки спина он свободно движется по кристаллу: для него в каждой точке потенциал $s-d$ -взаимодействия оказывается на уровне дна потенциальной ямы. Таким образом, при $q \ll q_0$ электрон фактически находится в спин-поляронном состоянии. При $q \gg q_0$ его спин не успевает следовать за моментом, и $s-d$ -сдвиг в первом порядке по AS/W исчезает. Разумеется, (3.2) нельзя использовать для ФП, но оно позволяет лучше понять полученные ниже результаты.

В спин-волновой области, как и в случае спин-поляронов, для корректного описания электрон-магнитного взаимодействия необходимо ввести «правильные» магноны, учитывающие участие спина электрона проводимости в колебаниях полного момента системы. Как и в (2.3), (2.4), электрон-магнитный гамильтониан должен быть квадратичен по операторам «правильных» магонов из-за сохранения их числа. Построение такого гамильтониана при $2S \gg 1$ может быть выполнено следующим образом: после преобразования Холстейна — Примакова операторов спина к магнитным в гамильтониане (2.1) производится каноническое преобразование, устраняющее из него в первом порядке по $1/2S$ члены, линейные по магнонам^{89, 92}. В наиболее интересном для ФП случае, когда при $T = 0$ все электроны поляризованы по спину, преобразованный гамильтониан при $A > 0$ принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum \left(E_k - \frac{AS}{2} \right) a_{k\uparrow}^* a_{k\uparrow} + \sum \omega_q^0 b_q^* b_q + \sum C_{kqr} a_{k\uparrow}^* a_{k-r\uparrow} b_q^* b_{q+r}, \quad (3.3) \\ C_{kqr} &= \frac{A}{4N} \left(\frac{E_{k+q} - E_k}{AS + E_{k+q} - E_k} + \frac{E_{k+q} - E_{k-r}}{AS + E_{k+q} - E_{k-r}} \right) \end{aligned}$$

(при $T \neq 0$ преобразованным операторам $a_{k\uparrow}^*, a_{k\uparrow}$ в (3.3) соответствует состояние, спин которого параллелен моменту кристалла лишь в нулевом порядке по $1/2S$).

В первом порядке по $C_{kqr} \sim 1/2S$ из (3.3) для $\tilde{E}_{k\uparrow}$ получается выражение, которое при $T \ll T_0 = Jq_0^2a^2$ совпадает с (3.1), т. е. сдвиг энергии $\sim T^{5/2}$. Это означает, что до T_0 , когда существенны только магноны с $q \ll q_0$, и момент медленно меняется в пространстве, электрон находится в спин-поляронном состоянии. При $T \gg T_0$ выражение для электронной энергии, получаемое из (3.3) в первом порядке по C_{kqr} , удобно представить в виде

$$\tilde{E}_{k\uparrow} = E_k - \frac{A\bar{S}}{2} - \frac{Aq_0^2}{2N} \sum_q \frac{m_q}{q^2 + q_0^2}, \quad \bar{S} = S - \frac{1}{N} \sum_q m_q. \quad (3.4)$$

Последний член в (3.4) учитывает «обрезание» взаимодействия электронов с длинноволновыми магнонами. При $T \geq T_C/S$ он имеет порядок $AS\sqrt{AS/W} T/T_C$, т. е. в главном порядке по $\sqrt{AS/W}$ им можно пренебречь; тогда $s - d$ -сдвиг в этом интервале равен $(-A\bar{S}/2)$, а этот результат формально получается из (2.1) в первом порядке теории возмущений по H_A . Ему соответствует электронное состояние, когда спин электрона направлен вдоль среднего момента кристалла. Это означает, что при $T \gg T_0$ спин-поляроны в ФП с широкими зонами диссоциируют. Однако в реальных условиях неравенство $\sqrt{AS/W} \ll 1$ выполняется плохо, и вклад последнего члена заметен.

Указанные результаты качественно согласуются с экспериментом: из рис. 2 видно, что действительно при низких температурах край поглощения EuS с температурой почти не сдвигается, а при более высоких температурах он, как и намагниченность \bar{S} , линеен по T .

По мере приближения к T_c , когда намагниченность \bar{S} убывает, относительная роль последнего члена в (3.4) возрастает, т. е. опять длинноволновые флуктуации начинают играть доминирующую роль. Оценку $s - d$ -сдвига можно провести, рассматривая спины классически⁹³.

Электрон при переходе с атома на атом, вообще говоря, изменяет направление своего спина. Угол поворота θ должен обеспечить минимум его энергии, которая складывается из трансляционной энергии $E_B \sim W$ и $s - d$ -сдвига E_A . Согласно (2.2) максимальный выигрыш в E_B , равный $-z|B|$, достигается при $\theta = 0$. Но тогда исчезает $s - d$ -сдвиг. С другой стороны, максимальный $s - d$ -сдвиг был бы достигнут, если бы на каждом атоме спин электрона был бы параллелен его спину. Но поскольку углы между спинами соседних атомов при $T \sim T_c$ достаточно велики, это привело бы к резкому проигрышу в E_B . Поэтому по условию $W \gg AS$ угол θ должен быть достаточно мал.

Этому условию можно удовлетворить, если считать, что на каждом атоме g спин электрона направлен вдоль момента $M_g = \sum_{\Omega_g} S_g$ некоторой области Ω_g радиуса $R \gg a$ с центром на этом атоме. Так как области Ω_g и $\Omega_{g+\Delta}$, соответствующие двум соседним атомам, сильно перекрываются, угол между их моментами мал и стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$.

С другой стороны, из-за большой корреляционной длины κ^{-1} вблизи T_c средняя проекция $\langle S_g^z \rangle$ спина S_g на направление M_g положительна, а следовательно, достигается некоторый $s - d$ -сдвиг $E_A = -(A/2) \langle S_g^z \rangle$. С ростом R он убывает, так как увеличивается вклад в M_g атомов, далеких от атома g , спины которых слабее коррелированы с S_g . Поэтому R можно рассматривать как вариационный параметр.

Средняя энергия $s - d$ -обмена электрона с атомом, на котором он находится, есть

$$\bar{E}_A = -A(\overline{sS_g}) \approx -\frac{A}{2} \frac{(\overline{M_g S_g})}{M} \quad (M = |\overline{M_g}|), \quad (3.5)$$

так как спинэлектрона s направлен вдоль момента M_g (чертка сверху — символ термодинамического усреднения). Дно зоны проводимости в соответствии с (2.2) отстоит от ее центра на расстоянии

$$\begin{aligned} \bar{E}_B &\approx -z|B|\cos\frac{\theta_{gg+\Delta}}{2} \approx -z|B| + \frac{z|B|F}{4}, \\ F &= \left(1 - \frac{\overline{M_g M_{g+\Delta}}}{M^2}\right), \quad \cos\theta_{gg+\Delta} = \frac{(\overline{M_g M_{g+\Delta}})}{M^2}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где $\theta_{gg+\Delta}$ — угол между направлениями соседних моментов; фазы $\tilde{\gamma}_{gg+\Delta}$ при малых $\theta_{gg+\Delta}$ не существенны⁹³.

Для спиновых корреляторов используется выражение типа Ориштейна — Цернике, которое при соответствующем выборе $\kappa(T)$ справедливо почти вплоть до T_c ⁹⁹:

$$\overline{S_0 S_h} = \frac{b S^2 e^{-\kappa h}}{h}, \quad b = \frac{a^3}{4\pi r_1^2}, \quad r_1 \sim a. \quad (3.7)$$

Легко видеть, что при $\kappa \rightarrow 0$

$$\overline{S_g M_g} \sim \int_{\Omega_g} \frac{d^3r}{r} \sim R^2, \quad M^2 \sim \int_{\Omega_g} \frac{d^3r d^3r'}{|r - r'|} \sim R^5,$$

так что \bar{E}_A (3.5) пропорциональна $1/\sqrt{R}$. Величина \bar{E}_B (3.6) пропорциональна R^{-2} , так как F можно разложить по Δ/R , а результат должен быть четен по Δ и обращаться в нуль при $R \rightarrow \infty$. Минимизируя энергию $\bar{E}_A \pm \bar{E}_B$ по R , получаем оценку для выигрыша в энергии из-за $s - d$ -обмена:

$$\Delta E_{sd} \approx -0,8 (AS^2 b \sqrt{m^*})^{2/3} \sim -AS (AS/W)^{1/3}. \quad (3.8)$$

Численный множитель в (3.8) найден более строгим расчетом⁹³. В нем из гамильтониана (2.1) выделяется член, собственными функциями которого являются плоские волны с флюктуирующими спином, подстраивающимся к направлению локального момента. Последний определялся как момент областей Ω_g , радиус которых выбран таким, чтобы обеспечить минимум энергии для указанных состояний. Произведенная оценка⁹³ затухания и поправок к спектру, вызванных остальной частью гамильтониана, оправдывает использование плоских волн с флюктуирующими спином в качестве состояния нулевого приближения.

Оценка (3.8) для $s - d$ -сдвига получается также в результате суммирования графиков для одноэлектронной функции Грина, соответствующей $k = 0$, во всех порядках теории возмущения по AS/W , которое в приближении Ориштейна — Цернике при $\kappa \rightarrow 0$ удается провести с точностью до константы ~ 1 ⁹⁴.

Если величина AS/W при $AS = 0,5$ эв, $W = 5$ эв (EuO, EuS) мала, то величина $(AS/W)^{1/3}$ оказывается порядка 1. Поэтому $s - d$ -сдвиг вблизи T_c , несмотря на отсутствие у кристалла спонтанной намагниченности, оказывается все еще достаточно большим, хотя из-за случайности флюктуаций он в $\sim (AS/W)^{1/3}$ раз меньше, чем в геликоиде при $q \rightarrow 0$ (3.2). В отличие от случая $W \ll AS$, он определяется корреляцией не ближайших, а более удаленных друг от друга соседей. С ростом температуры

$s - d$ -сдвиг уменьшается, и при $T \gg T_c$ он становится $\sim (AS)^2/W$, в согласии с теорией возмущений по AS/W , развитой в работах^{87,95}.

Согласно (3.8) сдвиги края поглощения при $T < T_c$ и $T > T_c$, если $(AS/W)^{1/3} \sim 1$, оказываются одного порядка, что согласуется с экспериментом (см. рис. 2, 3). В рамках теории^{87, 95} первый должен быть в W/AS раз больше второго. Интересно отметить, что при $W \ll AS$ сдвиг края может быть того же порядка, что и при $W \gg AS$, так как он определяется наименьшей из величин W, AS (см. п.б.).

В обсужденном выше случае сдвиг края поглощения красный, так как при $T < T_c$ электрон под действием света переходит в более низкую подзону зоны проводимости, расщепленной по спину. Но возможны и ситуации, когда сдвиг синий, как в $CdCr_2S_4$. Например, если при $T = 0$ все d -спины направлены одинаково и поглощение связано с переходом d -электрона в s -зону, то он переходит в подзону с тем же направлением спина. Но, в зависимости от знака $s - d$ -обменного интеграла, она может быть как низшей, так и высшей.

г) Локальные электронные и магнитные уровни и концентрация носителей

При рассмотрении локализованных состояний носителей ограничимся случаем, когда радиус примесного состояния равен постоянной решетки. Влияние локализованного электрона на магнитное упорядочение вблизи донора было исследовано¹¹⁵ в рамках следующей модели: электрон объединяет центральный атом и z его соседей в магнитную молекулу, которую можно рассматривать отдельно от остальных атомов кристалла, и которая описывается гамильтонианом вида

$$\mathcal{H}_m = -s(A_0 S_0 + A_1 \sum_{\Delta} S_{\Delta}), \quad (3.9)$$

где S_0, S_{Δ} и s — операторы спина дефекта, его соседей и электрона, A_0 и A_1 — обменные интегралы, умноженные на вероятность пребывания электрона на соответствующем атоме.

Легко видеть, что в пренебрежении прямым обменом между магнитными атомами гамильтониан (3.9) получается из гамильтониана $s - d$ -модели (2.1) в первом порядке по \mathcal{H}_A , если в качестве гамильтониана нулевого приближения выбрать \mathcal{H}_B с добавленным к нему членом, описывающим взаимодействие электрона с дефектом. Таким образом, условием применимости модели (3.9) является малость $A_0 S_0 + z A_1 S$ по сравнению с наименьшей энергией возбуждения донора E_d .

В работах^{116, 89, 90} показано, что в спиноволновой области температурный сдвиг локального уровня гораздо меньше, чем у dna зоны проводимости, так как локальный Форядок в окрестности донора значительно выше, чем в среднем по кристаллу. Тем самым, с ростом температуры глубина локального уровня возрастает. При высоких температурах $T \gg T_c$ глубина локального уровня начинает вновь убывать, так как магнитное упорядочение в среднем по кристаллу уже разрушено, и энергия свободного носителя от температуры не зависит. Магнитное же упорядочение в окрестности дефекта продолжает разрушаться.

Однако эффективная глубина донорного уровня $E_d(T)$ при $T \rightarrow \infty$ оказывается больше, чем при $T = 0$ ⁹⁰. Например, в случае дефекта, когда электрон с подавляющей вероятностью находится на атомах первой координционной сферы, его энергия определяется средним значением момента L z ближайших соседей дефекта. Оно не равно нулю, хотя он направлен совершенно случайным образом (величиной L/zS определяется относитель-

ная флуктуация момента, которая в соответствии с принципами статистической физики должна быть $\sim 1/\sqrt{z}$). Спин же электрона подстраивается параллельно моменту и потому при любом его направлении получает выигрыш в энергии $s - d$ -обмена. Использование результатов¹¹⁵ для $z = 12$, $S = 7/2$ дает при $T \rightarrow \infty$ $L = 12$, т. е. высокотемпературный $s - d$ -сдвиг, в рамках модели (3.9) равный $-AL/2z$ ⁹⁰, составляет 30 % от его величины при $T = 0$. Таким образом, при $AS = 0,5$ эв глубина уровня при $T \gg T_c$ оказывается на величину $\sim 0,1$ эв больше, чем при $T = 0$. При более низких температурах, где глубина уровня проходит через максимум, эта разница еще больше, она может быть близка к $AS/2$. Общее выражение для концентрации носителей, а тем самым и для глубины уровня при $T \gg T_c$, получено в работах^{89, 90}.

То обстоятельство, что энергия активации примесной проводимости проходит через максимум, должно привести к особенностям ее температурной зависимости, отсутствующим при собственной проводимости, когда энергия активации изменяется с температурой монотонно. Именно, при низких температурах рост глубины уровня $E_d(T)$ с температурой может привести к минимуму сопротивления в низкотемпературной области, достигаемому при температуре, когда $(d/dT)(E_d/T) = 0$ ^{117, 111, 112, 90}. Выше ее концентрация носителей убывает с температурой. Наличие этого минимума автоматически влечет за собой максимум сопротивления в районе T_c ; так как при $T \gg T_c$ концентрация заведомо должна расти с температурой (энергия активации уменьшается с T). Этим можно объяснить аномальную температурную зависимость примесных ФП типа изображенной на рис. 5, 18.

Усиление связи между магнитными атомами в окрестности дефекта благодаря косвенному обмену через локализованный электрон приводит к появлению локальных или квазилокальных магнонов в магнонном спектре. Влияние таких дефектов на магнонный спектр было исследовано в работах^{116, 89, 90}. В работе¹¹⁵ в приближении молекулярного поля для гамильтониана (3.9) была вычислена высокотемпературная магнитная восприимчивость примесного ФП. Ее увеличение из-за наличия магнитных квазимолекул интерпретировалось в терминах парамагнитной температуры Кюри θ , зависящей от температуры. Таким образом, квазимолекулы не только увеличивают θ , но и вызывают отклонение от закона Кюри — Вейссса (см. также¹¹⁶). Точка Кюри при этом сдвигается гораздо меньше. Такие эффекты наблюдались экспериментально^{128–130}.

д) Кинетические явления в невырожденных ферромагнитных полупроводниках

Естественно ожидать, что в невырожденных ФП кинетические явления определяются прежде всего взаимодействием носителей с d -спинами. При помощи стандартной кинетической теории из (2.3), (2.4), (3.3) получается следующее выражение для времени релаксации (рассеяние носителей на магнонах можно считать упругим из-за большой разницы их эффективных масс)^{70, 45, 142}:

$$\begin{aligned} \tau_h^{-1} &= \frac{ka}{2\pi N} \sum_q f_q m_q (1 + m_q), \\ f_q &= \frac{9|B|}{S^2} (1 - \gamma_q)^2 \quad \text{при} \quad W \ll AS, \\ f_q &= \frac{A^2 q^4}{4(q_0^2 + q^2)^2 |B|} \quad \text{при} \quad AS \ll W. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Как видно из (3.10), в случае узких зон спинполяроны при $T < T_c/S$ очень слабо взаимодействуют с магнонами ($\tau_k \sim T^{-4}$); при $T > T_c/S$ их взаимодействие резко усиливается ($\tau_k \sim T^{-2}$). Аналогично и рассеяние носителей в широких зонах изменяется при повышении температуры от закона T^{-4} до закона T^{-2} .

Результаты (3.10) в случае $W \gg AS$ отличаются от результатов^{125, 141, 163, 164}, в которых ранее исследовался этот вопрос, обрезанием взаимодействия электронов с длинноволновыми магнонами. При $T \gg T_c$, если выполнено неравенство

$$AS \ll \sqrt{WT},$$

обеспечивающее малость электронного затухания⁹³, можно использовать результаты^{125, 141}:

$$\tau_k^{-1} = \frac{1}{2} \pi A^2 S^2 g(E_k),$$

где $g(E_k)$ — плотность электронных уровней. В случае узких зон расчет подвижности и при $T \gg T_c$ удается провести лишь, если выполнено еще более сильное условие $T \gg W$. Из формулы Кубо получается, что хотя понятие квазиймпульса носителя в этих условиях заведомо смысла не имеет, подвижность формально дается тем же выражением, что и в зонной теории ($u = e\tau/m^*$), если положить в нем $\tau^{-1} = 2T$ ^{46, 73, 143}.

Наиболее сложен вопрос о поведении сопротивления ρ вблизи T_c . На первый взгляд, там подобно рассеянию нейтронов должно быть максимальным и рассеяние носителей тока. На самом же деле физически ситуации с рассеянием нейтронов и электронов резко отличаются друг от друга: первые, проходя через кристалл, претерпевают лишь одиночные акты рассеяния, столкновения же вторых со спинами столь часты, что состояние электрона из-за этого изменяется радикальным образом. Пример этого был указан в п.в): подстройка спина электрона к направлению локального момента.

Многочисленные эксперименты на чистых ферромагнитных металлах показывают, что максимум сопротивления ρ в T_c отсутствует, а $d\rho/dT$ имеет особенность типа теплоемкости. В противоположность металлам, ФП, как правило, обнаруживают пик сопротивления вблизи T_c . Но при анализе этих данных необходимо иметь в виду, что прямое измерение проводимости возможно лишь в достаточно сильно легированных образцах, поведение которых может резко отличаться от поведения совершенных кристаллов (ср. п.а) гл. 4). О критическом рассеянии в совершенных кристаллах, поскольку их сопротивление очень велико, лучше всего судить по фотопроводимости. В частности, как видно из рис. 6, 7, пик фотосопротивления вблизи T_c у EuO отсутствует. У тех же кристаллов EuO, которые обнаруживают пик ρ , он, во-первых, лежит при T несколько выше T_c , а во-вторых, его относительная высота очень сильно зависит от концентрации дефектов (см. ниже рис. 18). Это заставляет предполагать, что пик ρ вызван именно дефектами. Необходимо дальнейшее экспериментальное исследование сопротивления чистых образцов, чтобы решить этот вопрос.

Расчет рассеяния электронов на критических флуктуациях вблизи T_c в борновском приближении дает, что в T_c должен наблюдаться максимум рассеяния¹⁴⁵. Однако в том же приближении время жизни электронов логарифмически расходится в T_c , что свидетельствует о его неприменимости при $T \sim T_c$ ⁹¹.

В работе¹⁴⁶ было отмечено, что вклад в электронное рассеяние от длинноволновых корреляций d -спинов должен зарезаться, так как когерентно

рассеивают лишь спины, удаленные друг от друга не более, чем на длину свободного пробега. Поэтому было предложено¹⁴⁶, оставаясь формально в рамках борновского приближения, обрезать спиновый коррелятор на длине свободного пробега. При таком подходе рассеяние на спинах должно приводить к максимуму сопротивления при $T > T_c$, который тем выше, чем меньше электронный импульс k . В работе¹⁴⁷ при расчете рассеяния в борновском приближении использовался спиновый коррелятор с более слабой особенностью при малых волновых векторах, чем (3.7). Сделан вывод, что при малых электронных импульсах k сопротивление имеет максимум в T_c . Электронное затухание в^{146, 147} не исследовалось.

Выход за пределы борновского приближения, будучи достаточно сложен сам по себе, приводит к дополнительной трудности: требуется информация о высших спиновых корреляторах, которая пока отсутствует. Была предпринята попытка такого расчета⁹³. В отличие от подхода работ^{145–147}, в качестве состояний пулевого приближения вместо плоских волн с фиксированным направлением спина использовались плоские волны с флюктуирующими спином, подстраивающимся к локальному моменту (п.в)). Это обстоятельство существенно уменьшает рассеяние электрона длинноволновыми флюктуациями, в результате чего в T_c оказываются конечными и транспортное время релаксации τ_k^c , и время жизни носителей. Для первого из них с использованием (3.5) — (3.7) при $\kappa \rightarrow 0$ получена оценка снизу путем расщепления четырехспиновых корреляторов на бинарные:

$$\frac{1}{\tau_k^c} < 0,04 |B| \left(\frac{ASa}{|B|r_1} \right)^{4/3}. \quad (3.11)$$

Однако такого расщепления недостаточно, чтобы установить, максимально ли рассеяние в T_c .

При $AS = 0,5$ эв, $W = 12 |B| = 5$ эв, $r_1 \sim a$ подвижность в T_c за счет рассеяния на критических флюктуациях согласно (3.11) должна быть не меньше, чем несколько десятков $\text{см}^2/\text{в сек}$, что согласуется с экспериментальными данными по EuO, представленными на рис. 8.

Что же касается дефектов, то они могут вести к пику ρ не только из-за изменения концентрации носителей (п.г) гл. 3), но и из-за рассеяния на магнитных моментах в окрестности неионизованных доноров, которые как раз максимальны в районе T_c (см. тот же пункт). На этот механизм рассеяния впервые было указано в работе¹²⁰, а расчет был проведен¹⁴⁴ в предположении, что радиус R Ф микрообласти вокруг дефекта меньше длины волны электрона ($R \gg a$). Даже в борновском приближении вероятность рассеяния таким магнитным кластером как целым, в $4\pi R^3/3a^3$ раз больше, чем его атомами по отдельности (при $R \sim 2-3a$ в 50–100 раз). Рассеяние особенно усиливается в том интервале T , где кластер приводит к появлению виртуального уровня вблизи дна зоны проводимости. В определенных условиях возможен даже захват электрона кластером.

Исходя из гамильтонианов (2.3), (2.4), (3.3), были вычислены коэффициенты спонтанных эффектов Холла и Нернста^{148, 149} и термо-э. д. с. α с учетом увлечения электронов магнонами¹⁵⁰. Последний эффект при $T \ll T_c/S$ оказывается малым из-за обрезания взаимодействия электронов с длинноволновыми магнонами, однако при $T_c > T > T_c/S$ ($2S \gg 1$) он может стать существенным (α увлечения $\sim T^{-2}$ для невырожденного и $\sim T^{-1}$ для вырожденного ФП). Таким образом, при $T \sim T_c/S$ α должна проходить через максимум. При $T \ll T_c/S$ может наблюдаться еще один максимум α : там доминирует увеличение электронов фононами, а оно проходит через максимум из-за рассеяния фононов на границах образца.

4. НЕВЫРОЖДЕННЫЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

а) Электрические и оптические свойства

Свойства АФП во многом отличаются от свойств ФП. Прежде всего в типичных АФП отсутствует гигантский красный сдвиг края поглощения E_g . Например, в EuTe ($E_g = 2,0 \text{ эв}$) наблюдается синий сдвиг на величину всего лишь $0,03 \text{ эв}$, причем магнитное поле уменьшает его. При $H > 60 \text{ кэ}$ знак сдвига меняется. Разность сдвигов края под действием H максимальна в T_N ⁶. В CoO и MnS синий сдвиг достигает $0,15 \text{ эв}$ ²³⁶.

Согласно (3.2) и (4.2) и оценкам положения дна зоны проводимости при $T \rightarrow \infty$ (п. б.) в гл. 3) малый синий сдвиг соответствует широким, а большой — узким зонам ($W \ll AS$), причем для CoO и MnS $W \sim 0,5 \text{ эв}$. Однако гигантский красный сдвиг наблюдается в метамагнетиках (например, в EuSe; см. рис. 2). В HgCr₂S₄ с геликоидальным упорядочением он составляет $0,4 \text{ эв}$ ¹⁶¹, т. е. больше, чем во многих ФП. Это подтверждает, что электронная энергия определяется не средним, а локальным магнитным моментом кристалла (п. в гл. 3). Согласно (3.2) при $W \gg AS$ красный сдвиг при геликоидальном упорядочении должен наблюдаться, если $q < q_0$, так как тогда дно зоны проводимости при понижении температуры опускается. При $W \ll AS$ с учетом того, что при $T \rightarrow \infty$ ширина зоны в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем при Ф упорядочении (п. б) гл. 3), из (3.2) следует, что для этого достаточно неравенства $qa < 1$ (q — вектор геликоида). В MnO при понижении температуры сдвиг края происходит немонотонно²³⁶.

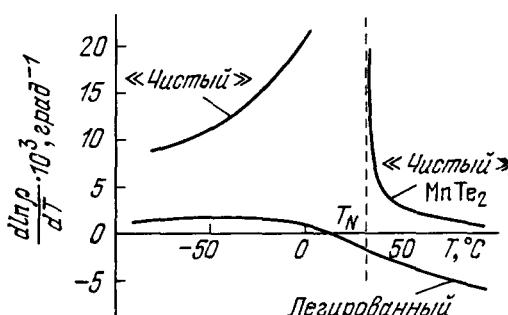
Пик сопротивления в критической точке, типичный для ФП, у АФП обычно отсутствует. Кривая $\rho(T)$ часто обнаруживает излом, например, в EuFe¹⁵¹. В точке Нееля в ряде случаев меняется и энергия активации проводимости невырожденных АФП, причем при $T < T_N$ она ниже, чем при $T > T_N$ ^{154, 155} (например, в MnTe₂ $0,011 \text{ эв}$ при $T < T_N$ и $0,039 \text{ эв}$ при $T > T_N$ ¹⁵⁴). Аналогичный температурный ход обнаруживает и фотопроводимость EuTe (см. рис. 6): она растет с температурой как ниже, так и выше T_N , но в T_N ее энергия активации возрастает скачком с $2,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$ ⁶. Однако не ясно, является ли увеличение энергии активации при переходе через T_N общим правилом.

В некоторых случаях вблизи T_N обнаруживается минимум проводимости. По-видимому, как и в ФП, он вызван дефектами решетки.

Это объяснение подтверждается результатами прямых экспериментов на вырожденных АФП MnTe₂¹⁵³, согласно которым в относительно слабо легированных кристаллах в точке Нееля наблюдается особенность $d\rho/dT$ типа теплоемкости. В очень сильно легированных кристаллах вместо этой особенности появляется максимум сопротивления в окрестности T_N (рис. 10). Однако минимум фоточувствительности EuSe вблизи T_N (см. рис. 6 и 13) этим объяснить нельзя (п. а) гл. 6).

Рис. 10. Зависимость $d\rho/dT$ от T в «чистом» и дефектном кристаллах MnTe₂.

Некоторые АФП (например, NiO) обнаруживают заметную проводимость лишь при высоких степенях легирования. Это принято связывать



с узостью энергетической зоны носителя W . В принципе, W может быть мала по сравнению с энергией поляризации решетки электроном E_p . Тогда носитель тока представляет собой полярон малого радиуса, подвижность которого экспоненциально растет с температурой^{55–58}. Этим пытались объяснить экспериментальные данные⁵⁹, согласно которым подвижность дырок в NiO активированная.

Простые соображения показывают, однако, что условия реализации полярона малого радиуса в МП довольно жесткие, и уж во всяком случае они не могут реализоваться в совершенных кристаллах NiO с $T_N = 520$ °К. Действительно, даже в кристаллах с максимальной степенью ионности (KCl, NaCl) величина E_p не превышает 0,2 эв⁶⁰, а в кристаллах с меньшей степенью ионности (в частности, в МП) должна быть еще меньше. Так как T_N квадратична, а W линейна по малому перекрытию d -орбит, имеет место неравенство $T_N \ll W$. Из цепочки неравенств $T_N \ll W \ll E_p$ следует тогда, что полярон малого радиуса может существовать только при $T_N \ll 100$ °К, причем должно выполняться неравенство $W \ll 0,1$ эв. В дефектных кристаллах реализация полярона облегчается из-за флуктуаций потенциала, стремящихся локализовать носитель. Тем не менее последующие экспериментальные исследования, по-видимому, доказывают, что в NiO полярона малого радиуса не образуются^{61, 63, 156}.

До сих пор остается необъясненным также изменение знака эффекта Холла в NiO после прохождения T_N , в результате чего в парамагнитной области он противоположен знаку термо-э. д. с.⁶².

б) Носители тока антиферромагнитных полупроводников с узкими зонами

Согласно (3.2) носители тока в АФП с широкими зонами $W \gg AS$ с хорошей степенью точности можно считать обычными зонными электронами. Однако совершенно иная ситуация в случае узких зон. В этом

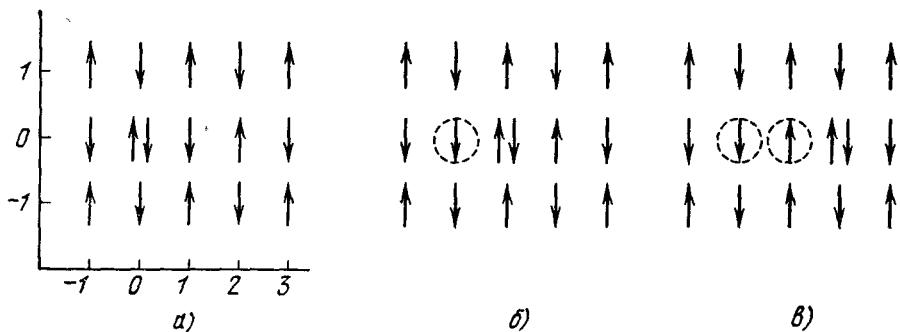


Рис. 11. Квазиосциллятор при $A < 0$.

случае для описания состояния носителя при низких температурах следует исходить из гамильтонианов (2.5), (2.6).

Рассмотрим сначала случай $A < 0$ ^{73, 157–159}. Пользуясь эквивалентностью $s - d$ -модели с $S = 1/2$ и модели Хаббарда⁴³, поясним качественно картину в рамках последней (она и была использована первоначально в¹⁵⁷) (рис. 11).

Пусть вначале носитель тока (лишний электрон) находится на атоме $(0, 0)$, и АФ упорядочение в кристалле не нарушено (см. рис. 11, a). Лишний электрон может перейти на соседний атом, но только со спином, антипараллельным спину этого атома. В результате этого на оставленном

им атоме $(0, 0)$ спин будет направлен противоположно тому, как он должен был бы быть при АФ упорядочении (см. рис. 11, б; он обведен). В терминах $s - d$ -модели на $(0, 0)$ родился магнон. Точно так же, после перехода лишнего электрона с $(1, 0)$ на атом $(2, 0)$, оказывается перевернутым спин атома $(1, 0)$ (см. рис. 11, в). Каждый такой переворот повышает энергию системы (первый на $(z - 1) | I | S$, второй и последующие на $(z - 2) | I | S$).

Таким образом, спины всех атомов, через которые проходит траектория движения электрона, оказываются перевернутыми, и число перевернутых спинов увеличивается с ростом числа шагов в траектории. Пропорционально возрастает и магнитная энергия системы. При обратном движении перевернутые спины исчезают. Это эквивалентно существованию квазиупругой силы, стремящейся вернуть электрон к атому $(0, 0)$. Следовательно, электрон должен совершать осцилляции вокруг центрального атома $(0, 0)$. Из-за наличия замкнутых траекторий становится возможным его поступательное движение по кристаллу, так как электрон может вернуть отклоненные им спины в исходное состояние, не совершая обратного движения по той же траектории. К тому же ведет и учет нулевых колебаний спинов^{158, 159}. Это значит, что положение равновесия электрона тоже передвигается по кристаллу, так что движение электрона подобно движению маятника с движущейся точкой подвеса.

Такое состояние носителя было названо квазиосцилляторным¹⁵⁷. Это — новый тип состояния носителя, отличающийся от полярного тем, что степень деформации периодической структуры осциллирует вместе с осцилляциями электрона вокруг положения равновесия.

Нахождение энергии основного состояния системы с гамильтонианом (2.6), даже если упростить его, положив приближенно \mathcal{H}_M равным $| I | S (z - 2) \sum_g b_g^* b_g$, представляет собой весьма сложную математическую задачу. Оценку для нее сверху можно получить, если ограничиться рассмотрением траекторий электрона с конечным числом шагов от центрального атома. В работе¹⁵⁷ учитывались траектории с числом шагов, не превышающим 3:

$$E < -3,7\beta + 11 | I | S. \quad \beta = \frac{\sqrt{2S} | B |}{2S + 1}. \quad (4.1)$$

Там же получена оценка энергии снизу. В работах^{158, 159, 73} получено более общее решение этой задачи. Ширина энергетической зоны квазиосциллятора оказывается очень малой (порядка магнонной).

Аналогичная задача была исследована^{97, 98, 160} в рамках модели Хаббарда. Но в них вычислялись только моменты электронной плотности состояний без учета квазиупругих сил, возникающих при перевороте спинов.

Совершенно иная ситуация оказывается в случае $A > 0$. В этом случае согласно (2.5) при переходе электрона на соседний атом отклонение спина появляется не на том атоме, откуда электрон ушел, а на том, куда пришел. Действительно, пусть проекция спина атома I равна S , а соседнего атома II $(-S)$, и вначале электрон с $\sigma = 1/2$ находится на атоме I (рис. 12, а). Тогда суммарный спин этого атома S_I , равный $S + + (1/2)$, направлен точно вверх. После перехода электрона на атом II (рис. 12, б) атом I по-прежнему направлен точно вверх, а спин атома II отклоняется от направления вниз: при суммарной его величине $S + (1/2)$ его проекция из-за сохранения проекции спина всей этой системы при электронном переходе равна $(-S + 1/2)$.

При обратном переходе спин последнего восстанавливает свое положение. Но точно так же он восстановит свое положение, если электрон перейдет с атома II не на атом I, а на другого своего ближайшего соседа, спин которого параллелен спину I. Таким образом, в упрощенном виде механизм движения носителя по кристаллу таков: на атомах подрешетки I спин электрона параллелен моменту подрешетки. Его переход на атом

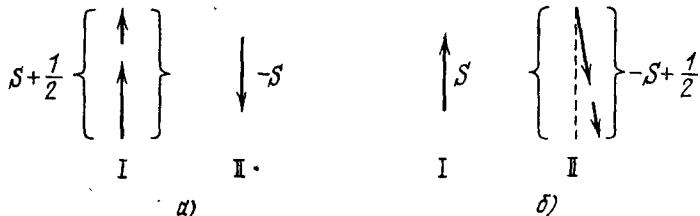


Рис. 12. Квазиосциллятор при $A > 0$.

подрешетки II сопровождается рождением в ней магнона и исчезновением магнона после возвращения электрона в подрешетку I. Энергией, затраченной на создание магнона, по условию $|I|S^2 \ll B$ можно пренебречь. Поэтому энергетический спектр носителя с учетом (2.5) дается законом дисперсии вида (3.1), но с уменьшенной в $\sqrt{2S+1}$ раз шириной зоны:

$$E_h = \frac{zB\gamma_k}{\sqrt{2S+1}}. \quad (4.2)$$

При более точном рассмотрении следует учитывать, что, кроме переходов с атома II на атом I с восстановлением спина, возможны еще переходы, оставляющие отклонение спина на атоме II и индуцирующие отклонение спина на атоме I. Такие переходы приводят к наложению на движение носителей осцилляций того же типа, что и при $A < 0$. Однако роль их здесь значительно меньше — они увеличивают эффективную массу носителя не более, чем на 25%^{73, 158, 159}. Спектр носителя двукратно вырожден, так как спин электрона может быть параллелен не подрешетке I, а подрешетке II.

Таким образом, из-за участия магнонов в движении носителя по кристаллу спектр носителей в АФП оказывается совершенно не таким, каким он должен был бы получиться в предположении неподвижности спинов магнитных атомов (т. е. из (2.2)). В частности, при $A > 0$ и реалистических значениях спина эффективная масса квазичастицы (квазиосциллятора) только в $\sqrt{2S+1}$ раз больше, чем у зонного электрона. В АФП возможны и состояния носителей совершенно иного типа (см. п. а) гл. 6).

5. ВЛИЯНИЕ КОСВЕННОГО ОБМЕНА НА МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

а) Косвенный обмен в ферромагнитных полупроводниках и фотферромагнитный эффект

В сильно легированных МП становится существенным косвенный обмен между магнитными атомами через электроны проводимости. Экспериментально обнаружено, например, что увеличение числа носителей в EuO и EuS может вдвое поднять их T_c ^{9, 112, 125, 165}. Специфика косвенного обмена в МП состоит в том, что его нельзя описать при помощи

эффективного гамильтониана Гейзенберга. Это есть прямое следствие малости концентрации носителей n , в результате чего даже в полупроводниках с широкими зонами фермиевская энергия носителей $\mu \leq AS$ (например, при $m^* = 10^{-27}$ г, $AS = 0,5$ эв μ достигает AS только при $n = 10^{21} \text{ см}^{-3}$). В самом деле, из гамильтониана (2.1) $\mathcal{H}_B + \mathcal{H}_A$, линейного по d -спинам, эффективный гамильтониан Гейзенберга, квадратичный по ним, можно построить лишь во втором порядке теории возмущений по \mathcal{H}_A . Малым параметром является AS/μ . Именно так получается эффективный гамильтониан Гейзенберга в теории косвенного обмена Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосида (РККИ) (см., например,⁵⁴⁾.

В некоторых работах (например,^{167, 168)} теория РККИ используется для МП, не только вырожденных, но даже и невырожденных. Могло бы показаться, что это можно обосновать малостью $ASn/\mu N$ для вырожденных и ASn/TN для невырожденных МП ($N = a^3$). Что это не так, видно из анализа членов более высокого порядка по \mathcal{H}_A . В теории РККИ магнитный гамильтониан есть поправка к энергии электронов за счет $s - d$ -обмена. Так как каждый s -электрон взаимодействует с d -спинами независимо от других, то в поправках любого порядка по \mathcal{H}_A к энергии невырожденных электронов будут члены, пропорциональные их числу. Поэтому n не входит в отношение поправки последующего порядка к поправке предыдущего порядка при $n \rightarrow 0$, и, следовательно, не может обеспечить его малости.

Что параметр разложения для вырожденного газа есть AS/μ , вытекает из следующих соображений: при отличной от нуля средней намагниченности кристалла \bar{S}_0 в гамильтониан \mathcal{H}_A входят диагональные по электронам члены, которые формально могут быть включены в гамильтониан нулевого приближения. Соответствующая ему энергия есть

$$E_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} E_{\vec{k}\sigma} (\mu - E_{\vec{k}\sigma}), \quad E_{\vec{k}\sigma} = E_{\vec{k}} - A\bar{S}_0\sigma \quad (\bar{S}_0 \leq S). \quad (5.1)$$

Энергия E_0 сводится к выражению, квадратичному по спинам (т. е. по \bar{S}_0), лишь если функцию распределения $n(\mu - E_{\vec{k}\sigma})$ можно разложить по AS_0/μ при любом $\bar{S}_0 \leq S$. Аналогичные соображения показывают, что для невырожденных МП теория РККИ справедлива, лишь если $AS/T \ll 1$. Между тем при 100°K этот параметр ~ 100 .

Качественно в неприменимости теории РККИ при $\mu < AS$ можно убедиться, рассмотрев случай ферромагнитного упорядочения при $T = 0$. Тогда электроны должны быть полностью поляризованы по спину, и этим их состояние радикальным образом отличается от основного состояния свободных электронов, описываемых гамильтонианом (2.1) \mathcal{H}_B , которые по спину не поляризованы. Это и значит, что первое состояние не может быть получено из второго ни в каком конечном порядке теории возмущений по \mathcal{H}_A .

Изложенный ниже подход к задаче отличается от теории РККИ тем, что существенная часть $s - d$ -обмена включается в гамильтониан нулевого приближения, и по ней не производится разложения.

Магнитный спектр сильно вырожденного ФП легко устанавливается в главном приближении по $1/2S$ из формул (2.3), (2.4) и (3.3)^{70, 166, 89} усреднением по электронам с учетом малости $k_F = \sqrt{2m^*\mu}$:

$$\omega_q = \omega_q^0 + \frac{Avq^2}{2(q_0^2 + q^2)} \quad \text{при} \quad W \gg AS > \mu, \quad (5.2a)$$

$$\omega_q \approx \omega_q^0 + \frac{z|B|\nu}{2S} (1 - \gamma_q) \quad \text{при} \quad W \ll AS, \quad (5.2b)$$

где ω_q^0 — частота магнона в отсутствие косвенного обмена (2.1), $v = n/N$ — число s -электронов на магнитный атом, $q_0^2 = 2m^*AS$.

Из (5.2а) видно, что неаналитичность этого результата по AS/W (q_0^2 в знаменателе) имеет принципиальное значение. Действительно, оба выражения (5.2а), (5.2б) удовлетворяют требованию, связанному с изотропностью системы: частота магнона при $q \rightarrow 0$ пропорциональна q^2 , т. е. для температурного изменения намагниченности справедлив закон $T^{3/2}$.

На первый взгляд, могло бы показаться странным, что частота (5.2б) магнона не зависит от константы s — d -обмена A , хотя существование косвенного обмена есть следствие s — d -обмена. Но сам по себе s — d -обмен не может привести к косвенному обмену, если зафиксировать электрон на каком-то атоме и не разрешить ему переходить на другие. Поэтому при $B = 0$ вклад электронов в магнитную частоту должен исчезать, что и отражается формулой (5.2б). Выпадение из нее интеграла s — d -обмена есть следствие спин-поляронного состояния электрона: его спин жестко связан с локальным моментом, как бы тот ни был повернут по отношению к полному моменту кристалла. По той же причине он выпадает и из (5.2а) при $q^2 \ll q_0^2$, и тогда (5.2а) переходит в (5.2б).

Из (5.2а), (5.2б) следует, что эффективный интеграл обмена $J_{\text{eff}}(g) = - - (1/N) \sum_q \omega_q e^{-i(q \cdot q)}$ при $W \ll AS$ отличен от нуля только для ближайших соседей, а при $W \gg AS$ он экспоненциально убывает на расстоянии q_0^{-1} . Никаких осцилляций типа рудерманн-киттельевских он не обнаруживает.

С ростом v в области $v \ll 1$ магнитная частота растет, т. е. электроны проводимости, как и должно быть, стремятся поддерживать Φ порядок. Так как T_c — порядка энергии магнитного упорядочения (на атом), то они сдвигают точку Кюри легированного кристалла на величину $\Delta T_c \approx \approx ASv/2$ при $\mu \ll AS \ll W$ и $\sim z |B| v$ при $W \gg AS$. Правильность этих порядков величин подтверждается данными по EuO ¹¹², если взять для $AS/2$ величину 0,25 эв, определенную по красному сдвигу⁶. Например, при $n \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ΔT_c составляет $10^\circ (\sim 10^{-3} \text{ эв})$ ¹¹², а величина $ASv/2$ равна $1,6 \cdot 10^{-3}$ эв.

Как и в примесных невырожденных ФП, парамагнитная температура Кюри Θ в вырожденных ФП должна превышать T_c . Однако здесь причина этого иная; пегайзенберговский характер косвенного обмена через электроны проводимости. Если выполнено неравенство $\sqrt{W\mu} \gg AS$, обеспечивающее малость электронного затухания при $T \gg T_c$ ⁹³, при вычислении Θ можно пользоваться выражением (5.1). Так как Θ определяется при малых намагниченностях \bar{S}_0 , то его можно разложить по $A\bar{S}_0/\mu$. Это формально приводит к результатам РККИ в пределе $W \gg \mu$: сдвиг Θ равен $A^2 S(S+1)v\mu^{-1}/16$, т. е. он в $\sim AS/\mu$ раз превосходит ΔT_c . В отличие от сдвига Θ из-за магнитных квазимолекул в невырожденных ФП (раздел г) гл. 3), здесь он не зависит от T , т. е. должен выполняться закон Кюри — Вейсса. С ростом n разница между сдвигами Θ и T_c должна уменьшаться, т. е. величина $\Theta - T_c$ должна проходить через максимум.

Этот эффект наблюдался в $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, где разница между Θ и T_c , практически отсутствующая при $x = 0$, при $x \sim 0,01$ достигает 20° , но с дальнейшим ростом x убывает⁹. Согласно работе¹³⁰ в $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ Θ превышает T_c , как при $0 < x < 0,015$, когда проводимость кристаллов очень мала, так и при $x \geq 0,015$, когда кристалл ведет себя как полуметалл. В первом случае наблюдались отклонения от закона Кюри — Вейсса,

во втором они отсутствовали, в согласии с изложенной выше теорией. При больших x Θ близка к T_c .

Косвенный обмен на поверхности ФП отличен от объемного из-за заряжения поверхности относительно объема. Оно может быть вызвано многими факторами: наличием поверхностных электронных уровней, адсорбцией и т. д., а также внешним электрическим полем. В результате этого намагниченность вблизи поверхности отлична от объемной. В магнонном спектре появляется ветвь квазиверхностных магнонов, осциллирующих внутри слоя поверхности заряда и затухающих вне его, причем, в отличие от истинных поверхностных магнонов, сама поверхность может быть для них классически недостижимой^{166, 170}.

О влиянии косвенного обмена на намагниченность поверхности ферромагнитного полупроводника свидетельствуют экспериментальные данные по EuO^{152, 171}. Судя по поляризации нейтронов и фотоэлектронов, намагниченность поверхности существенно ниже, чем объема кристалла, причем этот эффект проявляется даже при температурах намного ниже точки Кюри. По-видимому, он связан с уменьшением прямого обмена.

В кристаллах, содержащих несколько процентов Gd или La, намагниченность поверхности оказывалась существенно более высокой, чем в чистых, что свидетельствует об усилении ферромагнитной связи на поверхности за счет электронов проводимости, появляющихся в результате легирования. Поверхностный парамагнетизм исчезал и при хемосорбции Cs на поверхности EuO²³³. Это можно объяснить тем, что адсорбированные атомы Cs ведут себя как поверхностные доноры. Их валентные электроны затянуты в кристалл и коллективизированы, будучи сосредоточены вблизи поверхности. Поэтому они осуществляют ферромагнитный косвенный обмен между приповерхностными ионами Eu.

В работах^{167, 168} была высказана идея, что освещение МП благодаря косвенному обмену через фотоэлектроны может повысить T_c у ФП и перевести АФП в ферромагнитное состояние. Однако использование теории РКИ привело к занижению нужных для этого концентраций фотоэлектронов на 2–3 порядка (по¹⁶⁷ при $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ T_c повышается на 100°, в то время как по приведенным в этом параграфе данным для такого подъема T_c надо $n \sim 10^{20}–10^{21} \text{ см}^{-3}$). На практике вряд ли можно добиться концентрации фотоэлектронов выше $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$, чем, по-видимому, и объясняется, что этот эффект не наблюдался экспериментально. (Авторы²³⁴ сообщают о наблюдении ими в CdCr₂Se₄ эффекта противоположного знака.)

В работе¹⁶⁹ было обнаружено, что освещение вызывает уменьшение высокочастотной магнитной восприимчивости CdCr₂Se₄ (частота $\sim 2 \text{ Гц}$) в области температур ниже T_c , исчезающее при $T > T_c$. Этот фотоферромагнитный эффект (ФФМЭ) заведомо не связан с нагревом, поскольку тот увеличивает восприимчивость. Максимум его спектральной характеристики (ФФМЭ на рис. 9) совпадает с тем максимумом фотопроводимости, который появляется при $T < T_c$, совпадают и их времена релаксации $\sim 10^{-2}–10^{-3} \text{ сек}$. Легирование материала Ga не меняет спектральной характеристики. При 0,1% Ga эффект становится максимальным, превышая на порядок значение для чистого кристалла¹⁴⁰. По-видимому, ФФМЭ носит специфически динамический характер, чем и объясняется его большая величина по отношению к концентрации фотоэлектронов ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Этим он напоминает сильное влияние фотоэлектронов на динамическую пластичность кристаллов при практически полном отсутствии их влияния на статическую⁴⁹.

б) Сильно легированные антиферромагнитные полупроводники и неколлинеарный антиферромагнетизм

Особенно интересная ситуация возникает при сильном легировании АФП: косвенный обмен через электроны проводимости, стремящийся установить ферромагнитный порядок, конкурирует с непосредственным обменом между магнитными атомами, вызывающим АФ упорядочение. Естественно, при достаточно больших концентрациях, когда доминирует яосвенный обмен, в кристалле должно установиться ферромагнитное упорядочение. Это наблюдалось, например, в MnTe при концентрации дырок 10^{21} см^{-3} ¹⁷². В метамагнетиках Φ упорядочение устанавливается при аномально низких концентрациях носителей. Последнее обстоятельство делает реальным их перевод светом в Φ состояние. В²³⁵ этот вопрос был исследован при помощи сформулированного там вариационного принципа для фазовых переходов в неравновесных условиях.

Если даже концентрация носителей и недостаточна для установления Φ , все равно их свойства могут резко отличаться от свойств гейзенберговских АФ. Это появляется прежде всего в аномальной зависимости момента кристалла от внешнего магнитного поля при $T = 0$. В случае широких зон она находится минимизацией энергии по моменту $M = S \cos \theta$, где θ — угол между полем и моментом подрешетки, $2S \gg 1$ ^{173,174}:

$$J_{\text{eff}}(M) \equiv J + \frac{P_\pi - P_0}{2} = -\frac{HS}{2M}, \quad J = zIS, \\ P_0 = \frac{AS}{2M} (v_\downarrow - v_\uparrow), \quad P_\pi \approx \frac{A^2 S}{2W} (v_\uparrow + v_\downarrow), \quad v_\sigma = \frac{n_\sigma}{N}, \quad (5.3)$$

где v_σ — число электронов с проекцией спина σ на атом. Очевидно, в пределе $\mu \gg AS$ J_{eff} переходит в обычный гейзенберговский эффективный интеграл обмена, не зависящий от M , и формула (5.3) есть обычное условие равновесия гейзенберговского АФ в поле. Однако при $\mu \ll AS$ существенна зависимость J_{eff} от M .

В результате этого оказывается, что начальная магнитная восприимчивость χ_0 легированного АФ в $[1 - (3A^2Sv/16\mu |J|)]^{-1}$ раз больше, чем нелегированного ($v = v_\uparrow + v_\downarrow = n/N$). Полная поляризация электронов достигается уже в относительно слабых внешних полях, так как на спины электронов действует наведенное им молекулярное поле $AM/2$, превышающее внешнее поле в $A\gamma/2 \sim AS/T_N$ раз, т. е. на несколько порядков (гигантский эффект Зеемана в АФП¹⁷³). С ростом $H\chi$ падает, и после того как все электроны станут поляризованы по спину, она принимает то же значение, что и для нелегированного АФ. Поле склонения подрешеток $\delta\theta_F$ оказывается уменьшенным по сравнению с чистым АФ в $1 - (ASv/4 |J|)$ раз. (Поведение χ качественно соответствует рис. 15, б.)

Если поверхность Ферми определена четко, магнитная восприимчивость кристалла с изменением поля должна обнаруживать осцилляции. Они — совершенно иного типа, чем осцилляции де Гааза — ван Альфена и связаны с перераспределением электронов между зеемановскими подзонами, а не между подзонами Ландау. После достижения полной поляризации электронов по спину они исчезают¹⁷³.

Как следует из (5.3), уравнение имеет нетривиальные решения $0 < M_0 < S$ в некотором интервале концентраций $v_A < v < v_F$ и в отсутствие внешнего поля. Левая граница v_A определяется из условия $J_{\text{eff}}(0) = 0$, т. е. что $\chi_0(v_A)$ обращается в бесконечность. Правая граница v_F ,

определенная из $\bar{J}_{\text{eff}}(S) = 0$, соответствует обращению в нуль поля склонения (при v_A и v_F появляются мягкие АФ и Ф магнитные моды соответственно). При $AS/\mu < 1$ ширина этого интервала растет с ростом этого параметра по закону

$$\begin{aligned} v_F &= \frac{4|J|}{A} = \frac{3}{4} v_A \frac{AS}{\mu(v_A)}, \\ \mu(v_A) &= \frac{(3\pi^2 n_A)^{2/3}}{2m^*} \quad (n_A = v_A N). \end{aligned} \quad (5.4)$$

При $\mu/AS \rightarrow \infty$ (гейзенберговский обмен) $v_A \rightarrow v_F$, т. е. с ростом v АФ упорядочение скачком переходит в Ф.

Таким образом, в интервале $v_A < v < v_F$ неколлинеарное антиферромагнитное (НКАФ) упорядочение, когда угол между моментами подрешеток меньше π , энергетически выгоднее как Ф, так и АФ. Вблизи v_A момент кристалла растет с v как $\sqrt{v - v_A}$, а далее по линейному закону. В отличие от слабого ферромагнетизма Дзялошинского — Мория, вызванного релятивистскими взаимодействиями, возможность реализации НКАФ не ограничена свойствами симметрии системы.

При малых значениях M_0 начальная восприимчивость неколлинеарного магнетика пропорциональна M_0^{-2} , т. е. тем больше, чем ближе v к v_A . При достаточно больших значениях момента (относительно большие v или H) восприимчивость, как и при $v < v_A$, стремится к тому же значению, что и у чистого кристалла.

Аналогичными свойствами обладают и сильно легированные АФП с узкими зонами, на возможность НКАФ, в которых было обращено внимание еще Де Жаном⁷⁴. Однако анализ⁷⁴ этого вопроса был недостаточно корректным, так как основывался на использовании гамильтонiana (2.2) с $\gamma_{gg+\Delta} = 0$. Ошибчен вывод, что НКАФ появляется при сколь угодно малых v (следствие использования (2.2) при $\theta_{gg+\Delta} = \pi$). При построении фазовой диаграммы при $T \neq 0$ нельзя считать по-прежнему все $\gamma_{gg+\Delta} = 0$. В работах^{73, 175, 174} проведено более корректное рассмотрение этого вопроса для случая, когда спин атома антипараллелен спинам ближайших соседей, в частности, найдены v_A и v_F .

Энергетическая выгодность НКАФ упорядочения по сравнению с ферромагнитным и антиферромагнитным еще не гарантирует его стабильности. Сомнения в ней появляются в результате исследования магнитного спектра неколлинеарного антиферромагнетика при $W \gg AS$ ²²⁰. Оно показало, что при $v > 4v_A$ частоты коротковолновых магнитонов становятся мнимыми, т. е. при $v_F > 4v_A$ заведомо существует интервал концентраций, в котором НКАФ упорядочение нестабильно. Возможно, что и при $v < 4v_A$, хотя магнитные частоты вещественны и положительны, НКАФ упорядочению соответствует не абсолютный, а только относительный минимум энергии. Тем не менее, если даже это так, можно ожидать, что в интервале $[v_A, v_F]$ реализуется какая-то другая двухподрешеточная структура. Это следует из общей теории фазовых переходов²²¹, так как если подходить к v_F со стороны больших концентраций, первой обращается в нуль частота магнитона с $q = \pi$. Последнее вытекает из (5.2a) и (5.2b) с учетом отрицательности ω_q^0 . Такой структурой может быть описанная в¹⁷⁶: момент одной из подрешеток меньше, чем другой, так что вектор антиферромагнетизма коллинеарен магнитному моменту («ферромагнитная структура»).

В работе¹⁷⁶ был исследован вопрос, не может ли в интервале $[v_A, v_F]$ вместо НКАФ упорядочения установиться одноподрешеточное пена-

сыщеннное Φ упорядочение (продольные компоненты спинов направлены в одну сторону, а поперечные — произвольно) При $W \ll AS$ удалось построить пробную волновую функцию, которая описывает состояние подобного типа. Такие состояния возможны в сильно дефектных АФП, в которых затухание коротковолновых магнонов достаточно велико. Они возможны и в парамагнетиках Паули, в которых есть только ближний АФ порядок¹⁷⁴.

Следует также указать, что на поверхности сильно легированного АФП с $v < v_A$ можно создать слой с отличной от нуля намагниченностью, увеличив в нем концентрацию носителей до значения, превышающего v_A ¹⁶⁶.

При анализе эксперимента следует иметь в виду, что описанные выше аномалии магнитных свойств сильно легированных АФП могут быть вызваны не НКАФ, а другими причинами (п. б) гл. 6). По-видимому, так обстоит дело с *n*-EuTe (см. ниже рис. 15), исследованным в работе³⁸. Возможно, что НКАФ осуществляется в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, где с ростом x АФ упорядочение переходит в Φ , а ρ резко падает. Их нейтронографические спектры в определенном интервале x представляют собой суперпозицию спектров, соответствующих Ф и АФ упорядочению¹⁷⁷, что как раз может быть при НКАФ⁷⁴ или другом типе двухподрешеточной структуры с отличным от нуля моментом.

Ненасыщенный ферромагнетик наблюдался при легировании Со кристаллов FeS_2 и NiS_2 (парамагнетики Паули). С ростом содержания Со спонтанный момент кристалла возрастает, причем момент на атом, определенный по парамагнитной восприимчивости, совпадает со спином изолированного магнитного иона. Одновременно легирование приводило к появлению у них значительной проводимости¹⁷⁸. Эти результаты качественно согласуются с теорией¹⁷⁶.

6. ФЕРРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НЕВЫРОЖДЕННЫХ И ВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ. СОПРОТИВЛЕНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1) Индивидуальные ферронные состояния

Как уже указывалось в гл. 5, электроны проводимости стремятся установить и поддержать в кристалле Φ упорядочение, поскольку именно оно обеспечивает минимум электронной энергии (см., например, (3.2)). Например, в АФ при $T = 0$, если $v > v_F$, должно установиться Φ упорядочение (п. б) гл. 5). Однако, если v недостаточно велико, чтобы установить Φ во всем кристалле, все же можно получить выигрыш в энергии, если электроны сосредоточатся в какой-то части кристалла и установят там Φ . Так, отдельный электрон может создать Φ микрообласть и автолокализоваться в ней^{194, 195}. Затраты энергии на переворот *d*-спинов компенсируются выигрышем в электронной энергии, поскольку Φ микрообласть — потенциальная яма для электрона в АФ кристалле. В принципе, электрон совместно с Φ областью может передвигаться по кристаллу, но в реальных условиях подвижность такой системы очень мала и ее можно считать локализованной.

Рассмотренный в^{194, 195} комплекс электрон + микрообласть другой фазы, которую электрон создает в кристалле, представляет собой квазичастицу нового типа, существенно отличную по своим свойствам от полярона. Такие квазичастицы при достаточно высоких T разрушаются, но если глубина потенциальной ямы достаточно велика, они могут существовать даже в парамагнитной области.

При повышенных температурах ферромагнитные микрообласти появляются из-за термических флуктуаций и в отсутствие электронов проводимости. Может оказаться, что число флуктуаций, способных захватить электрон проводимости, велико по сравнению с числом электронов. Поэтому электрону уже не надо создавать самому себе микрообласть ферромагнитной фазы, т. е. локализация электронов в этих флуктуациях — того же типа, что андерсоновская локализация в непериодических структурах (стеклах и т. д.). Захват электрона тепловыми флуктуациями возможен не только в антиферромагнетиках, но и в ферромагнетиках, на что было впервые обращено внимание в²⁰¹. Очевидно, условия автолокализации выполнить легче, чем условия андерсоновской локализации. Дальнейшему исследованию автолокализации электронов в ферромагнитных областях посвящены работы²⁰²⁻²⁰⁹. Ниже такие состояния будут называться индивидуальными ферронными.

В вырожденных МП возможны коллективные ферронные состояния, когда появление или повышение степени Φ порядка в какой-то части кристалла происходит в результате повышения в ней плотности электронного газа как целого^{46, 196, 197}. Понижение энергии электронов в результате совместного установления ими Φ упорядочения эквивалентно существованию специфического механизма притяжения между ними.

Расчет индивидуальных ферронных состояний в АФ при $T = 0$ производится вариационным методом^{194, 195}. Считается, что в микрообласти радиуса R устанавливается полное Φ , а вне ее сохраняется идеальное АФ упорядочение. Глубина Φ потенциальной ямы при $A > 0$ равна

$$U = \frac{1}{2} AS \quad \text{при } W \gg AS, \quad U = \frac{1}{2} W [1 - (2S + 1)^{1/2}] \quad \text{при } W \ll AS, \quad (6.1)$$

причем в последнем случае эффективная масса носителя внутри Φ области в $\sqrt{2S + 1}$ раз меньше, чем вне ее (4.2). Радиус R находится из условия минимума полной энергии системы. Он должен превосходить то минимальное значение R_m , начиная с которого в яме появляется электронный уровень. Если $R \gg a$, при $AS \ll W R_m$ дается обычным выражением⁷⁵, при $AS \gg W$ оно имеет несколько иной вид из-за различия эффективных масс в Φ и АФ областях:

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{\pi}{2} a \sqrt{\frac{2|B|}{AS}} && \text{при } AS \ll W, \\ R_m &= \frac{\pi}{2} a [z(\sqrt{2S+1}-1)]^{-1/2} && \text{при } AS \gg W, \end{aligned} \quad (6.2)$$

а энергия определяется из уравнений (см.⁷⁶)

$$\begin{aligned} E &= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^3 |J| S - |B| |z| (z - a^2 k^2) - \frac{AS}{2}, \\ \frac{2}{\pi} k R_m &= \sin kR \left(\frac{\pi}{2} < kR < \pi \right), \quad \frac{dE}{dR} = 0. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Решение (6.3) можно получить в явном виде лишь для $R \gg R_m$:

$$\begin{aligned} E &= -z|B| - \frac{AS}{2} + \frac{5}{3}\pi^{8/5} |B|^{3/5} |JS|^{2/5}, \\ R &= a \left(\frac{\pi}{a} \left| \frac{B}{JS} \right| \right)^{1/5}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

На основании (6.1)–(6.3) можно написать условие энергетической выгодности ферронаного состояния:

$$|J| S < 0,024 U \left(\frac{a}{R_m} \right)^3. \quad (6.5)$$

Обращает на себя внимание то, что согласно (6.4) в ферронах очень большого радиуса достигается полный выигрыш в энергии $s - d$ -обмена независимо от величины AS/W . В этом отношении при $AS \ll W$ ферронные состояния напоминают спин-поляронные, в которых тоже при больших характерных длинах магнитных неоднородностей достигается полный $s - d$ -выигрыш (п. в) гл. 3).

В работе⁷⁴ были предложены автолокализованные состояния электронов другого типа, когда спин одного атома отклонен от направления момента его подрешетки, причем угол, вообще говоря, не достигает π . При типичных для полупроводников значениях параметров состояния ферронного типа значительно выгоднее их. Тем не менее представляет определенный интерес исследование случая, когда спин одного магнитного атома направлен противоположно моменту его подрешетки. Анализ показывает^{70, 73}, что связанные состояния электрона с таким спином возможны лишь при $W \ll AS$, если $S > 1$, а результат⁷⁴, основанный на (2.2), справедлив только при $\sqrt{2S} \gg 1$ (это относится и к другим работам по ферронам в АФП с $W \ll AS$, см., например,²⁰⁵).

При типичных значениях параметров $AS/2W \approx 0,1$, $W \approx 3 \text{ эв}$ существование ферронов согласно (6.5) возможно в АФП с $T_N \leq 15 \text{ }^{\circ}\text{К}$, например, в EuTe. Радиус Φ микрообласти составляет 2—3 постоянные решетки, так что момент феррона может достигать сотен атомных.

В метамагнетиках, где магнитная энергия, затрачиваемая на создание Φ микрообласти, очень мала, возможны ферронные состояния гораздо большего радиуса. Особенно интересна ситуация в EuSe, где, кроме Φ упорядочения, возможно еще ферримагнитное упорядочение, причем затраты на создание последнего еще меньше (см. рис. 1). В этом случае ферроны имеют более сложную структуру: ферромагнитная сфера в центре с $R \approx 10 \text{ \AA}$ окружена ферримагнитной оболочкой толщиной $\sim 2\text{--}3\text{ \AA}$. Момент такой квазичастицы достигает нескольких тысяч атомных. Возбуждение светом ферронов может существенно отразиться на χ кристалла. При $1,8^\circ < T < 2,8 \text{ }^{\circ}\text{К}$ должна происходить автолокализация электрона в Φ области внутри ферримагнитной фазы¹⁹⁸.

Ферронные состояния в АФ с $W \ll AS$ специфичны тем, что их выгодность повышается с ростом S . При ширине зоны $W \sim 0,5 \text{ эв}$ они могут реализоваться, если $T_N \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{К}$ при $S = 7/2$ и $T_N < 8 \text{ }^{\circ}\text{К}$ при $S = 1$. При $A < 0$ автолокализованные состояния оказываются более сложной природы¹⁵⁹, так как вне Φ микрообласти носитель ведет себя как квазиосциллятор (п. б) гл. 4) (ситуация при $W \gg AS$, $A < 0$ та же, что и при $A > 0$).

В сильных магнитных полях ферроны разрушаются, причем для этого требуются поля меньше, чем для схлопывания моментов подрешеток²⁰⁰.

С повышением температуры ферроны диссоциируют, причем, в принципе, температура диссоциации может превышать T_N . Условия стабильности феррона при конечных T , естественно, определяются не требованием минимума энергии системы, а минимума ее свободной энергии. При $AS \ll W$ результаты (6.4), (6.5) тривиальным образом обобщаются на случай $T \gg T_N$. Для этого достаточно заменить в них проигрыш в магнитной энергии на атом $|J|S$ при создании Φ микрообласти на проигрыш в свободной энергии $T \ln(2S+1)$. Как видно из (6.5), при значениях, типичных для соединений редких земель $S = 7/2$, $AS/2W = 0,1$ $W = 3 \text{ эв}$, ферроны могут существовать при $T \gg T_N$, лишь если $T_N \ll 10 \text{ }^{\circ}\text{К}$.

Гораздо сложнее задача о ферронных состояниях при конечных температурах в случае узких зон, когда неизвестно состояние носителя, свободно движущегося по кристаллу. Пока еще надежного решения этой

задачи не получено. Для очень грубых оценок можно считать, что при $T \gg T_N$ свободные носители движутся в зоне шириной $2z |B| \sqrt{S+1}$: $\sqrt{2S+1}^{78}$ (п. 6) гл. 4). Тогда в (6.1) следует заменить $\sqrt{2S+1}$ на $\sqrt{(2S+1)/(S+1)}$, а в (6.3) $|J| S$ на $T \ln(2S+1)$.

Очевидно, эти оценки остаются справедливыми и для ФП при $T \gg T_c$. В отличие от АФП, в ФП ферронные состояния могут реализоваться только при достаточно высоких температурах, когда Ф упорядочение в кристалле достаточно сильно разрушено. Следует, однако, иметь в виду, что при $W \gg AS$ $s - d$ -сдвиг энергии свободного электрона определяется скорее

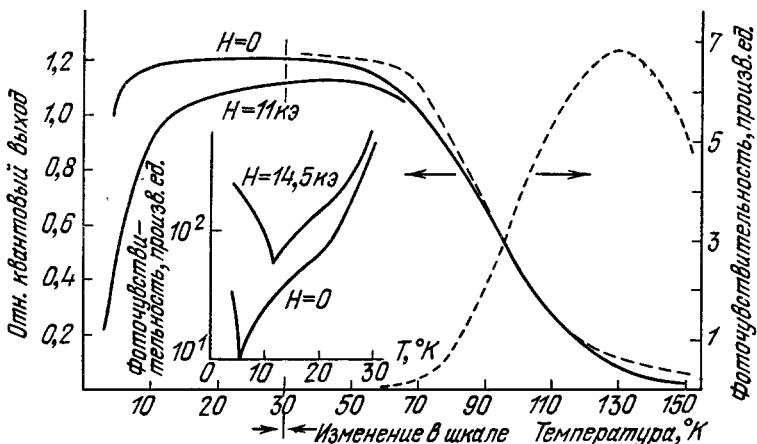


Рис. 13. Люминесценция EuSe (вставка — фоточувствительность EuSe).

ближним, чем дальним порядком. Первый же разрушается значительно позже, чем второй, и поэтому даже вблизи T_c $s - d$ -сдвиг оказывается все еще достаточно большим. Если $W \ll AS$, дно зоны вблизи T_c тоже лежит гораздо ниже, чем при $T \gg T_c$ (п.п. б) и в) гл. 3 и рис. 2, 3). Это обстоятельство еще более затрудняет образование ферронов в ФП и его необходимо учитывать при их расчете, чего сделано пока не было. Можно ожидать, что при указанных выше значениях параметров ферронные состояния возможны в ФП с широкими зонами при $T_c \ll 10$ °К, что согласуется с работой²⁰⁶. Таким образом, ферроны гораздо менее вероятны в ФП, чем в АФП. В частности, они, по-видимому, не могут реализоваться в EuS и EuO.

Анализ данных по люминесценции и фотопроводимости EuSe и EuTe привел Вахтера⁶ к выводу, что в этих материалах должны осуществляться ферронные состояния. Обычно сильная люминесценция связывается с наличием дефектов, из-за которых в электронном спектре появляются локальные уровни. Однако люминесценция EuSe тем сильнее, чем чище кристалл. При $T \gg T_N$ магнитное поле слабо влияет на люминесценцию, но при 4,2 °К под влиянием магнитного поля в 11 кэ, которое вызывает намагниченность, составляющую 80% от ее предельного значения, люминесценция ослабляется в пять раз, а фотопроводимость, наоборот, резко возрастает (рис. 13). Это свидетельствует о том, что магнитное поле разрушает локальные уровни, через которые шли электронные переходы в его отсутствие. Такими уровнями, существующими только при $T \leq T_N$, не связанными с дефектами и исчезающими в магнитном поле, как раз и являются ферронные.

В работе²⁰¹ было предположено, что резкий пик сопротивления EuO вблизи T_c , типичный для ФП, вызван захватом электронов проводимости флуктуациями намагниченности. Возможность такой интерпретации эффекта не подтверждается не только приведенными выше теоретическими оценками, но и теми экспериментальными фактами, что высота этого пика существенно зависит от концентрации дефектов в кристалле, а в очень чистых кристаллах фотопроводимость² не обнаруживает минимума вблизи T_c (п. д. гл. 3). Однако этот эффект можно объяснить комбинированным воздействием на электроны флуктуаций намагниченности и дефектов, в результате чего при приближении к T_c образуются ферроны, локализованные вблизи этих дефектов. По существу, эта ситуация была уже исследована в п. г) гл. 3, где учитывалось, что локализованный электрон увеличивает степень ферромагнитного порядка в окрестности дефекта.

б) Коллективные ферронные состояния и локализованные ферроны в антиферромагнитных полупроводниках

В вырожденных АФП вместо индивидуальных ферронных состояний возможно образование коллективных ферронных состояний, когда кристалл разбивается на Ф и АФ домены. В первых из них повышенная, а во вторых — пониженная концентрация носителей. Характерные размеры Ф доменов существенно больше среднего расстояния между электронами^{46, 187}. Соответственно, затраты энергии на их образование в расчете на один электрон существенно меньше, чем в случае индивидуальных ферронов. С другой стороны, образование коллективных ферронов, в отличие от индивидуальных, сопровождается повышением кулоновской энергии и кинетической энергии электронов. Поэтому условия реализации первых иные, чем вторых. В частности, они существенно зависят от электронной концентрации.

Вообще говоря, интервал нестабильности однородных состояний системы не совпадает с интервалом $[n_A, n_F]$ нестабильности коллинеарного упорядочения (п. б) гл. 5). Более того, неоднородное состояние возможно даже при $n > n_F$, когда в однородном состоянии весь кристалл был бы ферромагнетен. Причина этого состоит в следующем: электроны, будучи сосредоточены в Ф областях, получают полный выигрыш в энергии $s - d$ -обмена, как и в однородном состоянии. Но восстановление АФ упорядочения в остальной части кристалла позволяет получить выигрыш в энергии прямого обмена между магнитными атомами (такие состояния точнее было бы назвать антиферронными).

Расчет^{46, 187, 213} производится прямым вариационным методом для сильно легированных АФП с $\mu \gg e^2 n^{1/3} / \epsilon_0$, $W \gg AS$. Считается, что в Ф областях концентрация носителей не зависит от координаты, а в АФ областях она равна нулю (при типичных значениях параметров это можно обосновать⁴⁶). Рассмотрены три типа геометрии: 1) чередующиеся друг с другом Ф и АФ плоские слои, 2) Ф сферы, образующие периодическую структуру внутри АФ матрицы, 3) АФ сферы, образующие периодическую структуру внутри Ф матрицы.

Роль эффективной поверхностной энергии раздела фаз играет прирост электронной энергии из-за ограничения части пространства, достижимого для электронов, Ф областями. Последняя может быть найдена путем разложения плотности электронных состояний, по обратному произведению фермиевского импульса на характерный размер системы (см., например,⁴⁷). Следует подчеркнуть, что грубой ошибкой было бы введение поверхности энергии раздела АФ и Ф фаз, не зависящей от n : она не

имеет смысла, так как при $n = 0$ эти фазы не могут существовать. Полная энергия системы представляется в виде суммы объемной энергии, даваемой приближением Томаса — Ферми, и поверхностной, получаемой указанным выше образом.

Неоднородное состояние более энергетически выгодно при $a_B^{-3} \ll n \ll n_A$, если

$$\frac{AS}{2} > 2^{5/3} \left[\frac{2}{5} \mu_F + \left(\mu_F^2 \frac{e^2 n_F^{1/3}}{\epsilon_0} \right)^{1/3} \right], \quad \mu_F = \frac{(6\pi^2 n_F)^{2/3}}{2m^*}, \quad (6.6)$$

где a_B — радиус боровской орбиты в кристалле. С учетом того, что при сильном легировании $a_B^{-3} \ll n_A < n_F$ второй член в (6.6) меньше первого,

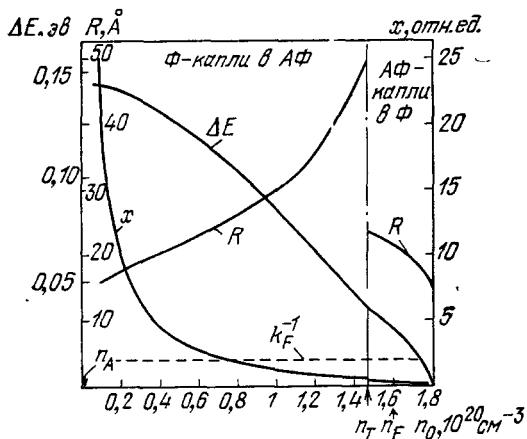


Рис. 14. Коллективное ферронное состояние в вырожденном АФП.

с ростом n вблизи n_T должен происходить резкий подъем проводимости (в рамках принятой аппроксимации переход металл — изолят). Концентрация n_T понижается с ростом поля H , так что при $n < n_T(0)$ может наблюдаться гигантское отрицательное магнетосопротивление при достижении $n_T(H)$ величины n .

С стороны высоких концентраций область неоднородных состояний ограничена предельным значением n_L , определяемым из условия

$$\frac{2}{5} \mu_L + \frac{3}{5} \left(\mu_L^2 \frac{e^2}{\epsilon_0} n_L^{1/3} \right)^{1/3} = \frac{AS n_F}{4n_L} \left(1 - \frac{H}{2|J|} \right),$$

$$\mu_L = \frac{(6\pi^2 n_L)^{2/3}}{2m^*} \quad (2\mu_L < AS). \quad (6.7)$$

При $n > n_L$ устанавливается полное Фупорядочение.

Что же касается зависимости момента системы от поля, то в слабых полях он должен резко возрастать с полем, пока моменты всех Ф доменов не окажутся направленными одинаково. После этого его рост резко замедляется. В этих полях рост момента с полем происходит в основном за счет увеличения намагниченности АФ части кристалла. Как видно из (6.7), в достаточно сильном поле неоднородное состояние исчезает.

Результаты численных расчетов для $T_N = 10^{\circ}\text{K}$, $AS = 0,5 \text{ эв}$, $m^* = 10^{-27} \text{ з}$, $\epsilon_0 = 20$, $a^3 = 2,5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ представлены на рис. 14, где ΔE — выигрыш в энергии за счет перехода в неоднородное состояние в расчете на один электрон проводимости, R — радиус сферы, x — относительное увеличение концентрации электронов в Ф части кристалла (в интервале

условие (6.6) только множителем ~ 1 отличается от условия существования индивидуального феррона (6.5). В области малых концентраций наиболее энергетически выгодны Ф сферы внутри АФ матрицы, радиус которых растет с n , а плотность заряда убывает. Вблизи n_F наиболее энергетически выгодны АФ сферы внутри Ф матрицы. Их радиус больше среднего расстояния между электронами в $\sim 2 (n_F^{1/3} a_B)^{1/3}$ раз.

При концентрации n_T , когда энергии этих двух геометрий сравниваются, Ф часть кристалла из много связной становится односвязной. Поэтому

$\{n_A, n_F\}$ энергия отсчитывается от энергии НКАФ упорядочения). Как видно из рис. 14, в каждом Φ шарике находится около 50 электронов.

В невырожденных АФИ электроны локализованы каждый на своем доноре. В этом случае электрон может установить Φ упорядочение в окрестности донора радиуса R_d . Такое состояние можно интерпретировать как локализованное ферронное. Каждый дефект обладает гигантским моментом $M \sim R_d^3$, который, однако, в случае примеси замещения привязан к моменту той или иной подрешетки. Если поле перпендикулярно к вектору антиферромагнетизма, то момент дефекта оказывается отклоненным полем больше, чем момент подрешетки, которой он принадлежит. Детальный расчет¹⁹⁵ показывает, что относительный вклад дефектов в начальную магнитную восприимчивость кристалла есть $(R_d/a)^5 v_d$. При $R_d = 2,5 \text{ \AA}$ и относительной концентрации дефектов $v_d = 3 \cdot 10^{-3}$ их вклад оказывается $\sim 30\%$. Уже при относительно небольших полях достигается полная намагниченность моментов, после чего восприимчивость приближается к ее значению в кристалле без дефектов.

Возможны, однако, случаи, когда момент локализованного феррона не привязан к моменту определенной подрешетки (например, электрон, захваченный вакансиею аниона). Тогда из-за взаимодействия между дефектами возможно Φ упорядочение их моментов⁴⁸. В анизотропных кристаллах оно может быть вызвано диполь-дипольным взаимодействием даже при относительно больших расстояниях между дефектами. В тех случаях, когда существенно перекрытие орбит соседних доноров, это ведет к установлению спинов электрона параллельно друг другу, так как при этом уменьшаются затраты энергии на создание моментов дефектов. Разумеется, такой механизм не связан с симметрией кристалла. Таким образом, при уменьшении расстояния между дефектами весь кристалл может перейти в Φ состояние, но остаться изолятором из-за малости перекрытия соседних орбит. Коллективизация же примесных электронов с переходом в проводящее состояние будет происходить при еще больших концентрациях.

Возможность коллективных ферронных состояний в вырожденных EuTe и EuSe была доказана экспериментально^{106, 212}. В работе¹⁰⁶ измерениями магнитной восприимчивости было установлено, что кристаллы EuTe, легированные йодом, обнаруживают спонтанный момент. У наиболее сильно легированного образца спонтанный момент на атом составлял $1,2 \mu_B$, что соответствует отношению объема Φ и АФ фаз $x = 5$. При $T \sim 20 \text{ }^\circ\text{K}$ спонтанный момент исчезал. Существование Φ фазы в этих образцах было подтверждено также обнаружением в них очень большого фарадеевского вращения плоскости поляризации света, не зависящего от длины волны, которое вызывается ферромагнитным резонансом. Как и спонтанный момент, оно исчезало при $\sim 20 \text{ }^\circ\text{K}$ (рис. 15, a).

Так как при $x = 5$ большая часть кристалла антиферромагнитна, ферромагнитная часть кристалла должна быть многосвязной. Это подтверждается также независимостью T_N от n . На основании ее можно также утверждать, что практически все электроны сосредоточены в Φ части кристалла, что подтверждается с резким ростом проводимости при нагреве.

В пользу существования ферронных состояний в вырожденных EuTe свидетельствуют также данные работ³⁸, хотя их авторы сами интерпретировали свои результаты в терминах НКАФ упорядочения. На рис. 15, б представлены зависимости от поля намагниченности сильно легированного и чистого кристаллов EuTe при $42 \text{ }^\circ\text{K}$ ³⁸. Она оказывается того же типа, что и в¹⁰⁶: после первоначального быстрого роста намагниченности проводящего образца, вызванного ориентацией по полю моментов Φ

областей, дальнейший рост намагниченности происходит с той же скоростью, что и у чистого антиферромагнетика. Это свидетельствует о том, что он связан с появлением намагниченности у АФ части кристалла. Как и в 106 , T_N не зависит от n . Согласно рис. 15, б $x = 20$, т. е. Ф часть кристалла заведомо многосвязна. Соответственно этому, при повышении

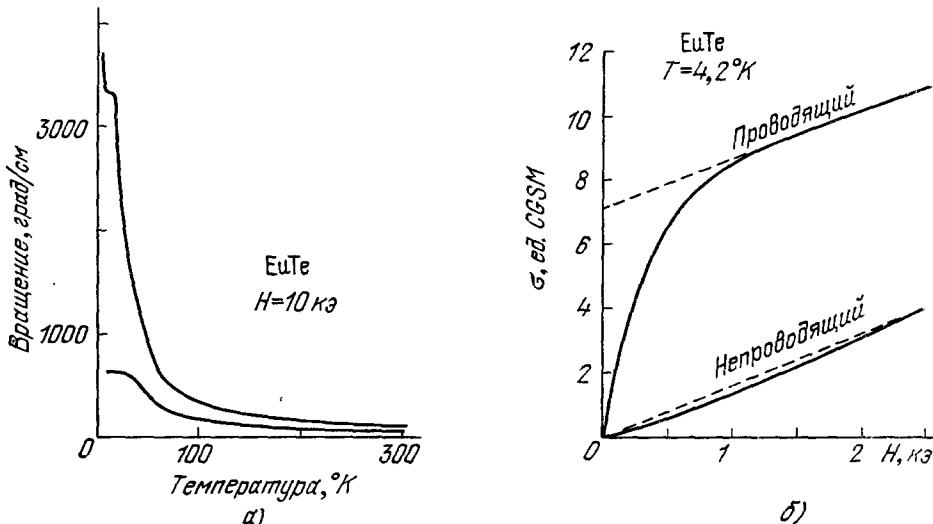


Рис. 15. Фарадеевское вращение в вырожденном EuTe (верхняя кривая; нижняя — невырожденный EuTe) (а) и зависимость намагниченности от поля в вырожденном и чистом EuTe (б).

температуры, после разрушения неоднородного состояния и делокализации электронов проводимости, первоначально запертых в Ф каплях, проводимость резко возрастает. Именно это и наблюдалось на том же образце: при $4,2 \text{ }^{\circ}\text{K}$ его сопротивление на два порядка выше, чем при $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$, а в интервале от 77 до $300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ оно меняется мало. Концентрация носителей в нем $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$, что согласуется по порядку величины с результатами расчета для $x = 20$ (см. рис. 14). Предположение о НКАФ упорядочении не может объяснить температурной зависимости проводимости.

Очень полная информация, убедительно доказывающая существование Ф областей в вырожденных метамагнитных полупроводниках EuSe, была получена и адекватно проинтерпретирована в работе ²¹². Начальная магнитная восприимчивость образца № 1 с n ($300 \text{ }^{\circ}\text{K}$) $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, как и чистого, обнаруживает резкий пик в точке Нееля, в то время как у образца с n ($300 \text{ }^{\circ}\text{K}$) $= 3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ он выражен очень слабо (рис. 16, а). Зависимость момента от поля свидетельствует о наличии у образца № 4 спонтанной намагниченности, составляющей $\sim 60\%$ от максимально возможной. В совокупности магнитные данные свидетельствуют, что ферромагнитная область в образце № 1 многосвязна, а в образце № 4 — односвязна.

Последнее подтверждается малой величиной сопротивления и его слабой зависимостью от магнитного поля при $T \rightarrow 0$ (рис. 16, б). Температурная зависимость сопротивления образца № 4, характеризуемая максимумом в окрестности точки Кюри $\sim 20 \text{ }^{\circ}\text{K}$, типична для сильно легированных ФП. Наоборот, сопротивление образца № 1А при $T = 1,6 \text{ }^{\circ}\text{K}$ очень велико, но оно падает на 10 порядков и приближается к сопротивлению образца № 4 уже в поле $\sim 10 \text{ кэ}$, переводящем метамагнитный EuSe

в ферромагнитное состояние (рис. 16, а). Резко падает оно и при подъеме температуры до 20 °К, после чего оно зависит от T очень слабо. Это подтверждает, что при $T \rightarrow 0$ и $H \rightarrow 0$ все электроны заперты в изолированные

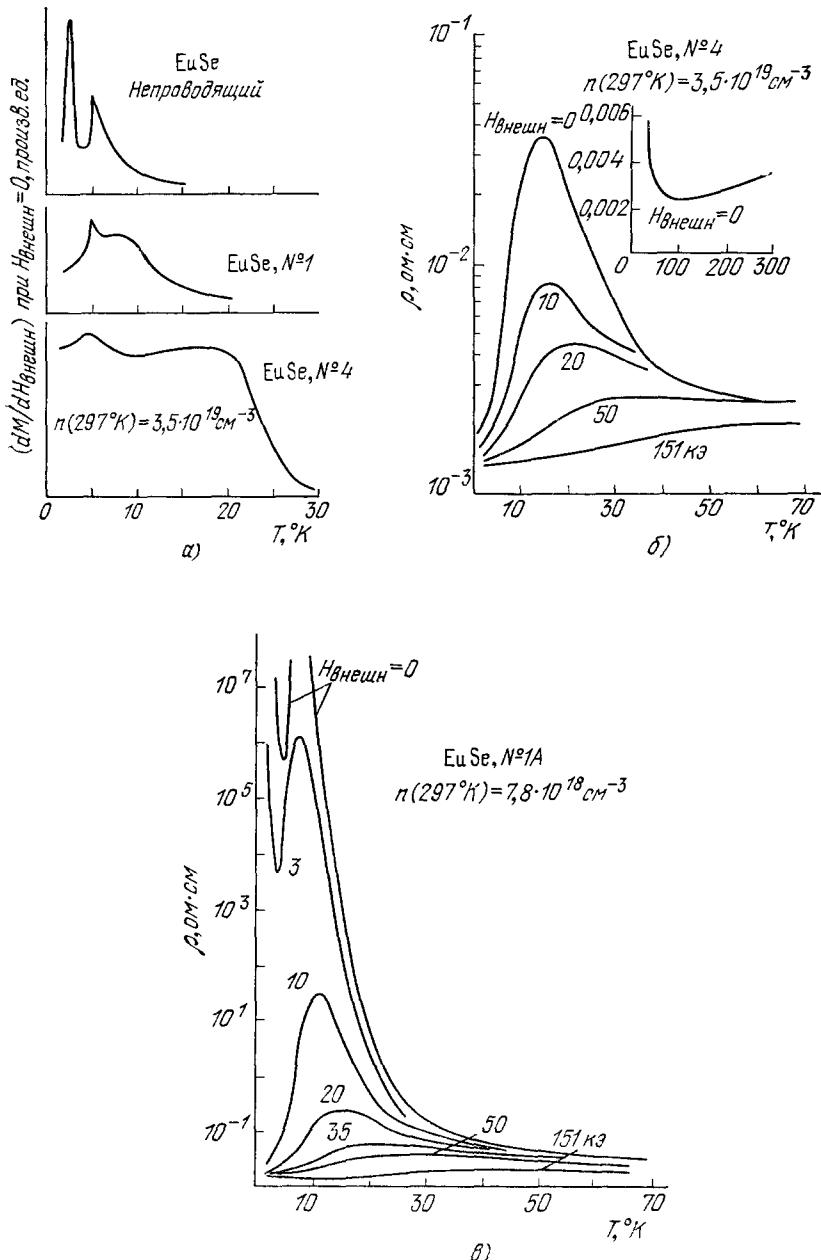


Рис. 16. Магнитная восприимчивость EuSe (а) (для образца EuSe № 1 $n(297^{\circ}\text{K}) \sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), сопротивление образца EuSe № 4 (б) и сопротивление образца EuSe, № 1А (в).

друг от друга ферромагнитные капли. Интересно, что концентрации носителей в этих двух образцах, сопротивления которых при 1,6 °К отличаются на 10 порядков, отличаются лишь в пять раз.

в) Экранирование и рассеяние электронов
в вырожденных ферромагнитных
полупроводниках

В ФП внешнее электрическое поле Φ_q^{ext} вызывает появление не только внутреннего электрического поля Φ_q , но и компоненты M_q магнитного момента с тем же волновым вектором q . Это вызвано тем, что изменение полем электронной плотности меняет и интенсивность косвенного обмена. Поле, $\tilde{\Phi}_q$, действующее на электрон в кристалле, не сводится только к Φ_q , так как из-за появления M_q изменяется обмен электрона с d -спинами. По этой причине наряду с обычной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(q) = \Phi_q^{\text{ext}}/\Phi_q$, описывающей действие внешнего поля на пробную бесспиновую частицу внутри кристалла, следует еще ввести эффективную диэлектрическую проницаемость $\tilde{\epsilon}(q) = \Phi_q^{\text{ext}}/\tilde{\Phi}_q$ для электронов, которая зависит от электронного спина. Ниже рассматривается случай полной поляризации электронов по спину, и $\tilde{\epsilon}(q)$ будет найдена только для соответствующего направления спина.

Специфика кооперативных явлений в ФП обусловлена положительной обратной связью между электронной плотностью и намагниченностью: чем выше в какой-то области плотность, тем выше в ней при $T \neq 0$ степень Φ порядка, а следовательно, тем ниже дно зоны проводимости. Поэтому возникает тенденция к дальнейшему росту n в этой области (в спин-волновом приближении можно говорить о притяжении между электронами через реальные магноны⁵²). Из-за этого заряд сильнее экранируется электронами, чем при $T = 0$.

Чтобы проиллюстрировать ситуацию в ФП, целесообразно привести наглядный, но не вполне последовательный расчет $\epsilon(q)$ и $\tilde{\epsilon}(q)$ в длинноволновом пределе при $W \gg AS$, $I = 0$. Согласно (3.3) средняя энергия взаимодействия электрона с магнонами при $T > T_c/S$ с учетом малости его импульса есть

$$V = \sum_q C_{0q0} m_q \approx T \sum_q \frac{C_{0q0}}{\omega_q} = \frac{T N}{n} = \frac{T}{v} \quad (6.8)$$

(так как $\omega_q \approx C_{0q0} n$ (5.2a)). В квазиклассическом приближении

$$\mu(r) = \frac{[6\pi^2 n(r)]^{2/3}}{2m^*}, \quad \bar{\mu}(r) = \mu - e\Phi(r) - T [v^{-1}(r) - v^{-1}], \quad (6.9)$$

где μ — электрохимический потенциал системы, $v = \bar{v}(r)$ — средняя плотность. Линеаризация (6.9) дает связь между фурье-компонентой плотности n_q и Φ_q

$$n_q = -\frac{3}{2} \frac{en}{\mu(1-\Gamma_0)} \Phi_q; \quad \Gamma_0 = \frac{3}{2} \frac{T}{\mu v}. \quad (6.10)$$

Использование уравнения Пуассона

$$n_q = -\frac{q^2}{4\pi e^2} [\epsilon(q) - \epsilon_0] \Phi_q \quad (6.11)$$

и (6.9) приводит к следующему выражению для $\epsilon(q)$:

$$\frac{\epsilon(q)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2(1-\Gamma_0)}, \quad \lambda^2 = \frac{6\pi e^2 n}{\mu \epsilon_0}, \quad (6.12)$$

где ϵ_0 — проницаемость чистого кристалла.

Так как $\tilde{\Phi}_q = \Phi_q + (V_q/e)$, для $\tilde{\epsilon}(q)$ с учетом (6.8), (6.10) получается

$$\tilde{\epsilon}(q) = \epsilon(q)(1 - \Gamma_0). \quad (6.13)$$

В общем случае вычисление функций отклика требует гораздо более сложных расчетов. Они были проведены в работах^{51, 52} ($W \gg AS$) и в работе¹⁸² ($W \ll AS$). В случае широких зон в условиях сильного легирования $\mu \gg e^2 n^{1/3} / \varepsilon_0$ получается для малых q

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(q) &= \varepsilon_0 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi_q, \quad \Pi_q = \Pi_q^0 (1 - \Gamma_q)^{-1}, \quad \Pi_q^0 \approx \frac{\partial n}{\partial \mu} \left(1 - \frac{q^2}{12k_F^2} \right), \\ \Gamma_q &\approx \Gamma_0 \left(1 - \frac{q^2}{\kappa^2} \right), \quad \Gamma_0 = \frac{3}{8T} \frac{A^2 v}{\mu} \frac{1}{N} \sum_q \left(\frac{q^2}{q_0^2 + q^2} \right)^2 m_q (1 + m_q), \\ \frac{1}{\kappa^2} &= \frac{1}{q_0^2} + \frac{1}{12k_F^2}, \\ \left(q_0^2 = 2m^* AS, \quad k_F^2 = 2m\mu, \quad v = \frac{n}{N} \right). \end{aligned} \right\} \quad (6.14)$$

С учетом индуцированного полем $s - d$ -обмена на электрон проводимости со спином вверх ($A > 0$) действует эффективное поле

$$\tilde{\Phi}(q) = \frac{\Phi(q)}{\varepsilon(q)}, \quad \tilde{\varepsilon}(q) = \varepsilon(q) (1 - \Gamma_q). \quad (6.15)$$

Пользуясь (6.14), нетрудно установить, что при $T < T_-$, где $\Gamma_0(T_{\pm}) = [1 \pm (2\lambda/\kappa)]$, экранированный потенциал точечного заряда спадает по обычному экспоненциальному закону. Радиус экранирования убывает с T : $r_e(T) = \lambda^{-1} \sqrt{1 - \Gamma_0(T)}$, где $\lambda^2 = 6\pi n e^2 / \varepsilon_0 \mu$. В интервале $[T_-, T_+]$ экранированный потенциал становится осциллирующим:

$$\left. \begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{e}{\varepsilon_0 r} \exp(-\alpha_{\pm} r) \left[\cos \alpha_{\pm} r + \frac{\kappa(1 - \Gamma_0)}{\sqrt{2\alpha_{\pm}\alpha_{\mp}}} \sin \alpha_{\pm} r \right], \\ \alpha_{\pm} &= \frac{1}{2} \sqrt{2\lambda\kappa \pm (1 - \Gamma_0)\kappa^2} \end{aligned} \right\} \quad (6.16)$$

(по условию сильного легирования $\lambda \ll k_F, \kappa$).

Согласно (6.16) радиус экранирования, пройдя через минимум при T_- , при дальнейшем росте T вновь возрастает и обращается в бесконечность при T_+ . Растет с T и становится при T_+ бесконечной амплитуда осцилляций потенциала. Аналогичным образом ведет себя и эффективный потенциал (6.15), действующий на электроны. Согласно (6.14) при $T < T_-$ его температурная зависимость такая же, как если бы у чистого кристалла была температурнозависящая проницаемость $\tilde{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0 (1 - \Gamma_0)$. В интервале $[T_-, T_+]$ выражение для него отличается от (6.16) лишь амплитудой осцилляций потенциала.

Уменьшение $r_e(T)$ с ростом T вызвано усилением притяжения друг к другу электронов через магноны. При $T > T_-$ происходит даже перекомпенсация экранируемого заряда экранирующими электронами, в результате чего возникают осцилляции экранированного потенциала. При $T > T_+$ однородное состояние становится неустойчивым относительно сколь угодно малых флуктуаций (п. г) гл. 6).

Электрические свойства сильно легированных полупроводников во многом обусловлены хаотичностью распределения примеси по кристаллу. Специфика ФП состоит в том, что из-за сильной зависимости $\varepsilon(q)$ от T взаимодействие электронов с дефектами тоже сильно зависит от T . В частности, во многих случаях именно этим обусловлен температурный рост сопротивления ФП при $T < T_c$, хотя обычно его объясняют рассеянием электронов на магнонах. Действительно, время релаксации τ_k для электрона с импульсом k , рассеиваемого ионизованными примесями, при $T < T_-$ получается из обычной формулы Конуэлл — Вайскопфа заменой

ε_0 на $\tilde{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0(1 - \Gamma_0)$, где Γ_0 дается (6.14) ²²²:

$$\frac{1}{\tau_h} = \frac{2\pi e^4 nm^*}{\tilde{\varepsilon}_0^2 k^3} \left[\ln(1 + \tilde{\eta}) - \frac{\tilde{\eta}}{1 + \tilde{\eta}} \right], \quad \tilde{\eta} = \frac{4k^2 \tilde{\varepsilon}_0}{\lambda^2 \varepsilon_0}. \quad (6.17)$$

Она справедлива при $\eta \gg 1$, причем реально $\ln \eta$ составляет несколько единиц и слабо зависит от T . Имея это в виду, сравнением (6.17) и (3.10) получаем, что прирост сопротивления ρ с температурой из-за рассеяния на дефектах в $e^4 (\varepsilon_0^2 \lambda^2 W T)^{-1}$ раз превышает магнонный вклад в сопротивление. При $\varepsilon_0 = 20$, $a = 5 \text{ \AA}$, $W = 5 \text{ эв}$ это отношение достигает 1 только при $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{К}$. Соответственно, T_c должна быть в несколько раз выше. Таким образом, в ФП с не слишком высокими T_c зависимость ρ от T должна определяться рассеянием на дефектах. При $T_c/S < T < T_c$ разность $\rho(T) - \rho(0)$, как и Γ_0 (6.14), должна быть пропорциональна T , в то время как при магнонном механизме рассеяния (3.10) она $\sim T^2$.

Физически рост рассеяния дефектами с T вызван тем, что при $T \neq 0$ хаотичность распределения примеси вызывает не только флуктуации электростатического потенциала и электронной плотности, но (благодаря последнему) и флуктуации локального магнитного порядка, усиливающиеся с ростом температуры. Очевидно, они достигают максимума в районе T_c , а при дальнейшем росте T разрушаются. Поэтому рассеяние на них должно проходить через максимум вблизи T_c . Качественно пик ρ тем выше, чем больше $\Gamma_0(T_c)$. При достаточно больших n , когда существен косвенный обмен через электроны проводимости, эта величина убывает с ростом n , а высота пика должна падать, что соответствует эксперименту (например, рис. 18). Сопоставление теории с экспериментом при относительно малых n затруднено возможным нарушением условий сильного легирования.

Другая причина пика ρ вблизи T_c — переход электронов в бестоковые состояния на хвосте плотности, простирающемся внутрь запрещенной зоны. Последний обусловлен хаотичностью распределения примеси. В квазиклассическом приближении плотность электронных уровней на хвосте дается теми же выражениями, что и в работах ^{183, 184}, но только среднеквадратичный потенциал флуктуации $\Phi_a \sim \tilde{\varepsilon}_0^2$ растет с T как $(1 - \Gamma_0)^{-2}$. Таким образом, число электронных состояний внутри запрещенной зоны в области энергий, где оно пропорционально $\exp[-E^2(e\Phi_a)^{-2}]$, при $T < T_c$ экспоненциально растет с температурой ⁵¹.

Рассеяние электронов на флуктуациях магнитного упорядочения очень чувствительно к магнитному полю. Оно может как уменьшать, так и увеличивать эти флуктуации. Первое, например, происходит, когда намагниченность в областях с повышенной электронной плотностью практически уже достигает предельную, и поле может лишь приблизить к ней намагниченность в областях с пониженной плотностью. В противоположном пределе, когда намагниченность при $H = 0$ отсутствует, поле вызывает появление намагниченности, величина которой флюктуирует вместе с электронной плотностью.

Кроме того, поле увеличивает степень поляризации электронов по спину, если при $H = 0$ она не была максимальной. Из-за этого повышается кинетическая энергия электронов, что согласно (6.17) ослабляет их рассеяние дефектами. Если поле ослабляет флуктуации, оба эти фактора работают в одном направлении и приводят к отрицательному магнетосопротивлению, которое обнаруживают практически все ФП (см., например, рис. 20, 23). Однако если поле усиливает флуктуации, в результате конкуренции этих двух факторов магнетосопротивление может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от T , n и H .

Возможность положительного магнетосопротивления в ФП при $T \gg T_c$ и АФП при $T \gg T_N$ можно доказать простым расчетом²²³. Если поле настолько велико, что все электроны поляризованы по спину ($AM > \mu$), V вместо (6.8) выражается через намагниченность M :

$$V(r) = -\frac{AM(r)}{2}, \quad M(r) = \frac{S(S+1)}{3T} \left[H + \frac{1}{2} A v(r) \right] \quad (0 < M < S). \quad (6.18)$$

С помощью (6.8)–(6.18) получается формула для $\varepsilon(q)$, отличающаяся от (6.12) только видом Γ_0 :

$$\Gamma_0 = \left(\frac{n}{n_c} \right)^{1/3}, \quad n_c = \frac{2(6\pi^2)^{2/3} WT}{3A^2 S (S+1)}. \quad (6.19)$$

Использование (6.17), (6.19) дает с логарифмической точностью для проводимости (предполагается, что доминирует рассеяние на примеси)

$$\frac{\sigma(H) - \sigma(0)}{\sigma(0)} = 2 \left[1 - \left(\frac{n}{n_c} \right)^{1/3} \right]^2 - 1. \quad (6.20)$$

Если при $T \gg T_c$ существует интервал температур, в котором $n \geq 0,03n_c$, то согласно (6.20) магнетосопротивление в нем положительно. Но при дальнейшем росте T и пропорциональной ей n_c (6.19) это неравенство сменяется на обратное, и магнетосопротивление, как и при $T < T_c$, становится отрицательным. Полученный результат согласуется с экспериментом (п. д) гл. 6). Положительное магнетосопротивление из-за рассеяния на флюктуациях намагниченности возможно и в АФП при $T = 0$, если они не перешли в неоднородное состояние¹⁸⁹.

Шапирой и Каудом²²⁴ было предложено объяснение наблюдавшегося ими положительного магнетосопротивления уменьшением радиуса экранирования в магнитном поле, вследствие чего возрастает рассеяние на дефектах. Вклад в рассеяние флюктуаций локального магнитного порядка не учитывался. Такая интерпретация эффекта наталкивается на трудности: согласно²²⁴ этот эффект получается из (6.17) с $\tilde{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0$ только при $\eta < 3$. Между тем формула (6.17) справедлива лишь при $\eta \gg 1$ ²²⁵.

В работе¹⁷⁸ была предпринята попытка вычислить $\varepsilon(q)$ для ФП полупроводникового типа. $s - d$ -сдвиг брался в виде $A\bar{S}/2$, и спины электронов считались направленными вдоль момента кристалла, что выполняется не слишком близко к T_c . В то же время для свободной энергии магнитной подсистемы использовалось разложение по намагниченности, справедливое лишь в окрестности T_c . Однако качественно свойства $\varepsilon(q)$ в¹⁷⁹ найдены верно. В работе¹⁸⁰ $\varepsilon(q)$ для ФП вычислялась при условии $\mu \gg AS$. Основное внимание здесь было уделено магнитоупругим волнам, ферромагнитные эффекты не исследовались.

г) Коллективные ферронные состояния и фазовые переходы со скачком проводимости в вырожденных ферромагнитных полупроводниках

В соответствии с результатами п. в) этой главы при $T > T_+$ однородное состояние системы абсолютно неустойчиво, т. е. эффективное притяжение между электронами приводит к появлению областей с увеличенной степенью Φ порядка и электронной плотностью (в работе²¹⁰ получено несколько иное условие абсолютной неустойчивости). Чтобы проанализировать вопрос о характере фазового перехода в неоднородное состояние при $\mu \gg e^2 n^{1/3} / \varepsilon_0$, следует написать выражение для свободной энергии системы F , с учетом наличия в ней медленно меняющихся в пространстве

малых флуктуаций плотности n_q . Поправка к F , вызванная наличием флуктуаций с импульсом q , дается выражением⁵² (квадратичный член выражается через $\varepsilon(q)$ подобно²²⁶):

$$\left. \begin{aligned} F_q &= \frac{\varepsilon_q}{\Pi_q} |n_q|^2 + C |n_q|^4 \quad (n_q = n_{-q}^*), \\ C &= \frac{d^4}{dn^4} \left[\frac{3}{5} \mu(n) n + f_m(n) \right], \\ f_m(n) &= T \sum_q \ln \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\omega_q(n)}{T} \right] \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (6.21)$$

где f_m — свободная энергия магнонов с учетом косвенного обмена (5.2а). В (6.21) можно не учитывать вклада тепловых возбуждений электронов, так как он $\sim (T/\mu)^2$.

Как следует из (6.14), величина ε_q/Π_q минимальна при волновом векторе $p = \sqrt{\lambda x}$. При $T = T_+$ ε_p/Π_p обращается в нуль. Таким образом, расходимость экранированного потенциала при $T = T_+$ означает, что с ростом амплитуды флуктуаций при $T > T_+$ свободная энергия понижается. В рамках проводимого здесь рассмотрения имеет смысл обсуждение только температур T_+ ниже T_c . При T намного выше T_c переход в неоднородное состояние невозможен по тем же причинам, по каким невозможны индивидуальные ферроны. Так как $T_+ \approx (d\Gamma_0/dT)^{-1}$, то согласно (6.14) однородное состояние стабильно не только при очень малых, но и при очень больших n . Последнее можно объяснить тем, что из-за очень большой величины фермиевской энергии проигрыш в ней из-за перехода в неоднородное состояние нельзя скомпенсировать выигрышем энергии $s - d$ -обмена.

Характер фазового перехода в ряде случаев может быть установлен по знаку коэффициента $C(T_+)$ в (6.21). Он отрицателен при $v < 10 IS/W$. Тогда переход — обязательно первого рода и должен происходить при какой-то температуре T_1 ниже T . Действительно, при $T = T_+ + \delta$ ($\delta \rightarrow 0$) однородному состоянию не соответствует даже относительный минимум F . Следовательно, абсолютный минимум F должен достигаться при достаточно больших флуктуациях. При $T = T_+ - \delta$ однородному состоянию соответствует очень неглубокий минимум F , однако ясно, что он лежит существенно выше основного минимума, положение которого при малом изменении температуры практически не меняется. С другой стороны, при $T = 0$ однородному состоянию соответствует абсолютный минимум F , поэтому при достаточном удалении от T_+ минимумы, соответствующие однородному и неоднородному состояниям, лежат на одном и том же уровне. При $C > 0$, если бы фазовый переход происходил при T_+ , он был бы второго рода. Однако нельзя гарантировать, что он не произойдет скачком при $T_1 < T_+$.

Можно ожидать, что в результате фазового перехода первого рода образуется состояние, аналогичное обсужденному в п. б) этого раздела, т. е. кристалл распадается на чередующиеся друг с другом области с повышенными и пониженными значениями концентрации и момента. При $T < T_1$ неоднородное состояние может существовать как метастабильное, сопротивление которого по очевидным причинам должно быть выше, чем у стабильного однородного. Оценка T_+ по (6.14) при $\varepsilon_0 = 20$, $AS = 0,5 \text{ эв}$, $m^* = 10^{-27} \text{ г}$, $T_c = 20 \text{ }^\circ\text{К}$, $n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ дает $T_+ \approx 10 \text{ }^\circ\text{К}$, а $C < 0$. Это качественно согласуется с экспериментом по EuS (рис. 22) (п. д) гл. 6)⁸².

Расчет структуры неоднородного состояния ФП связан с большими трудностями. Соответствующая попытка была предпринята в работе²²⁷,

где было получено, что может оказаться термодинамически выгодным образование плохо проводящих капель внутри хорошо проводящей матрицы. Поэтому переход в неоднородное состояние может и не сопровождаться сильным изменением проводимости. В работе ²²⁸ было исследовано неоднородное состояние чистого ФП, в котором носители генерируются светом. В кристалле могут возникнуть области радиуса порядка диффузионной длины с повышенными степенью Φ упорядочения и концентрациями электронов и дырок.

В определенном интервале концентраций примеси возможен переход легированного ФП из проводящего в изолирующее состояние ⁹⁰, ¹⁹⁶. При $T = 0$ поведение легированного ФП в зависимости от n такое же, как и немагнитных полупроводников: существует критическая концентрация доноров n_c , ниже которой кристалл-изолятор, а выше — полуметалл. Специфика фазового перехода в коллективное ферронное состояние при n , лишь не намного превышающих n_c , определяется тем, что потенциал примесного атома при $T = 0$ «почти достаточен» для захвата электрона. Он становится достаточным при конечных T , поскольку к электростатическому потенциалу добавляется потенциал обменных сил, вызванных появлением на доноре избыточной намагниченности. Этим переход при $n \sim n_c$

отличается от исследованного выше перехода при $n \gg n_c$, когда захват электронов в локализованные состояния не происходит из-за малости флуктуаций потенциала примеси ($\mu \gg e^2 n^{1/3} / \epsilon_0$). Как и при $n \gg n_c$, можно ожидать, что фазовый переход будет первого рода. Это и подтверждает эксперимент на EuO (см. ниже, рис. 18): скачок проводимости при переходе резкий, хотя и несколько размазан благодаря хаотичности распределения примеси. Поэтому исследование перехода производится путем сравнения свободных энергий F_i и F_c изолирующего и проводящего состояний. Как уже указывалось выше, температурно-зависящей частью F является только свободная энергия магнонов F_m . Из-за флуктуаций потенциала примеси электронная плотность распределена в пространстве неравномерно. Если боровский радиус электрона на доноре достаточно велик, то даже в изолирующем состоянии электронная плотность медленно меняется в пространстве. Тем более это справедливо для проводящего состояния. Поэтому в интервале $T_c/S < T < T_c$ для магнонов применимо квазиклассическое приближение, т. е. ω_q зависит от r и их свободная энергия F_m с учетом (6.21) может быть представлена в виде

$$F_m = \int f_m [n(r)] d^3r \approx \frac{TV}{(2\pi)^3} \left[\int d^3k \ln \left(\frac{\bar{\omega}_k}{T} \right) - \frac{A^2 v^2}{8} D^2 G \right], \quad (6.22)$$

$$D^2 = \frac{1}{V} \int d^3r \left[\frac{v(r) - v}{v} \right]^2, \quad G = \int \frac{d^3q}{\omega_q^2} \left(\frac{q^2}{q_0^2 + q^2} \right)^2,$$

где $\bar{\omega}_k$ — частота, соответствующая средней электронной плотности v . При написании (6.22) считается, что пространственная дисперсия магноновых частот невелика.

Поскольку дисперсия плотности D^2 в изолирующем состоянии выше, чем в проводящем, а все остальные величины в (6.22) одни и те же, ясно, что с ростом T свободная энергия первого убывает быстрее, чем второго (рис. 17). Это вызвано тем, что в изолирующем состоянии в местах с по-

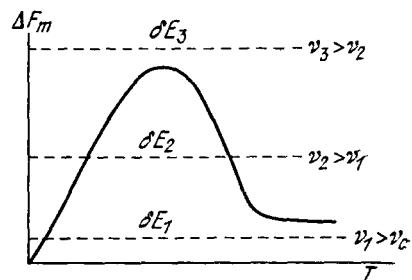


Рис. 17. Энергетическая схема перехода металл — изолятор в ФП.

вышенной электронной плотностью магнитное упорядочение разрушается медленнее, чем в проводящем состоянии. Разность ΔF свободных энергий спинов в проводящем и изолирующим состояниях проходит через максимум в районе T_c , где магнитное упорядочение в проводящем состоянии полностью разрушено, а в изолирующем все еще сохраняется в окрестности доноров. При дальнейшем росте T начинает разрушаться и оно, и поэтому ΔF уменьшается. Однако при $T \rightarrow \infty$ $\Delta F(\infty)$ остается конечной по той же причине, по которой глубина локальных уровней остается больше, чем при $T = 0$ (см. п. г) гл. 3). Эти выводы остаются в силе, если радиус боровской орбиты мал¹⁷⁹.

Если электронные состояния в проводящей и изолирующей фазах сильно отличаются друг от друга, то ΔF при $v - v_c \ll v_c$ слабо зависит от v . К сожалению, в настоящее время мало что известно о разности δE между энергиями изолирующего и проводящего состояний. Ясно, однако, что она должна расти с ростом $v - v_c$. Поэтому в зависимости от величины этой разности возможны ситуации трех типов (см. рис. 17): 1) при очень малых $v - v_c$ прямая δE пересекает кривую ΔF (т. е. свободные энергии проводящего и изолирующего состояний сравниваются) только в одной точке T_M . Это означает, что после перехода в изолирующее состояние кристалл остается в нем до самых высоких температур; 2) при больших $v - v_c$ они имеют две точки пересечения, T_{M_1} и T_{M_2} , т. е. после перехода в изолирующее состояние происходит обратный переход в проводящее состояние, что проявляется как резкий пик сопротивления между T_{M_1} и T_{M_2} ; 3) при еще больших v пересечений нет, т. е. перехода в изолирующее состояние не происходит вообще. Чем меньше глубины локального уровня, тем меньше $\Delta F(\infty)$, тем труднее наблюдать переход металл—изолятор. Если донор может захватить два электрона (например, вакансия кислорода в EuO), то в изолирующем состоянии полный спин электронов может равняться нулю. Фазовый переход в изолирующее состояние возможен и в этом случае, но он вызван не ферронным эффектом, а тем, что при спаривании спинов влияние электронов на магнитное упорядочение резко уменьшается, и соответственно понижаются магнонные частоты ($\omega_q(r)$ приближается к ω_q^0). Но согласно (6.21), (6.22) свободная энергия магнонов тем ниже, чем мягче их частоты.

В работе¹⁷⁹ была предпринята попытка построить теорию перехода металл — изолятор в EuO как кооперативного явления путем обобщения теории коллективизации электронов доноров Мотта²³¹ на случай среды с температурно-зависящей $\varepsilon(q)$. Физика явления в¹⁷⁹, по существу, также, что и изложенная выше, но расчет носит модельный характер.

В работе¹⁰⁹ для объяснения наблюдавшегося ее авторами перехода металл — изолятор в EuO + Eu было предположено, что при высоких температурах электроны находятся на локальных уровнях, глубина которых слабо зависит от T . В то же время дно зоны проводимости опускается с понижением T , и когда оно окажется ниже уровней, кристалл перейдет в проводящее состояние. В работе²²⁹ было предположено, что эти уровни соответствуют вакансиям кислорода, каждая из которых может захватить по два электрона с антипараллельными спинами, а в работе¹⁸⁸ предполагалось, что спины их параллельны, и слабая зависимость уровней от T объясняется повышенной степенью магнитного порядка в окрестности вакансии, захватившей электроны («локализованный феррон»). В рамках картины^{109, 229, 188} делокализация каждого электрона происходит независимо от остальных, т. е. эффект не должен зависеть от n .

При таком подходе остается непонятным, почему при $T = 0$ положительно заряженный дефект (вакансия кислорода) не может захватить электрон. Как известно из теории сильно легированных полупроводни-

ков 231 , делокализация электронов доноров возможна лишь при достаточно большой их концентрации и по своему существу представляет собой кооперативное явление. Поэтому и переход металл — изолятор в сильно легированном ФП должен носить кооперативный характер (т. е. быть фазовым переходом, существенно зависящим от n). Это подтверждается экспериментом (см. п. д); он происходит только в очень узком интервале электронных концентраций.

д) Экспериментальные результаты по сопротивлению сильно легированных ферромагнитных полупроводников

Типичные кривые для сопротивления EuO представлены на рис. 18 по данным 109 . Аналогичные результаты были получены позднее $^{121}, ^{108}, ^{185}-^{188}$. Наиболее примечательная их черта — это переход металл — изолятор при 50°K в образцах с вакансиями кислорода, который меняет сопротивление на 13 порядков. Он существенно отличается от

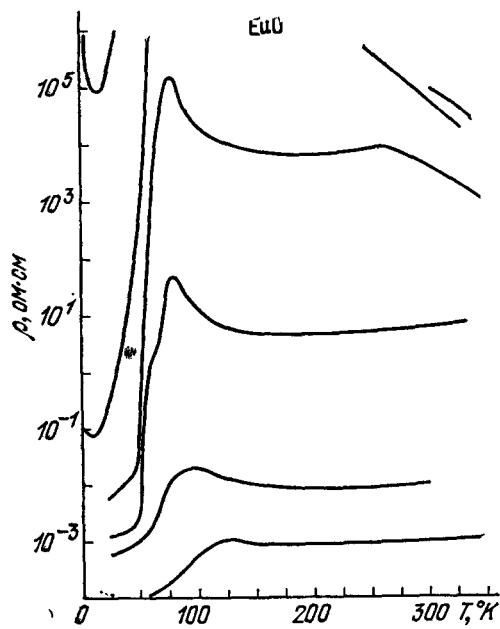


Рис. 18. Сопротивление вырожденного EuO и переход металл — изолятор.

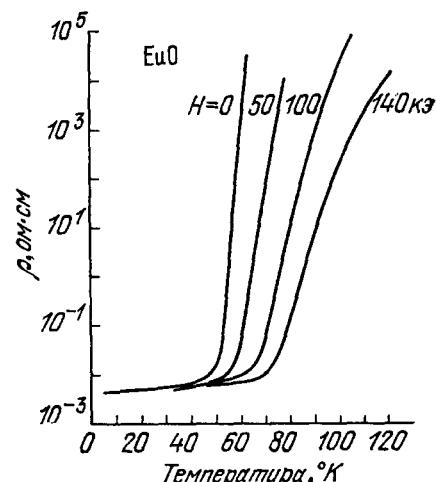


Рис. 19. Переход металл — изолятор в EuO в магнитном поле.

переходов металл — изолятор в кристаллах типа V_xO_y , во-первых, гигантской величиной скачка (там он не превышает восьми порядков), а во-вторых, инверсией проводящей и изолирующей фаз относительно точки перехода. В изолирующей фазе сопротивление падает с T экспоненциально, энергия активации ΔE при $T \gg T_c$ равна 0,3 эв. Во внешних магнитных полях точка перехода сдвигается к более высоким T , а кривая $\rho(T)$ становится более пологой (рис. 19). Однако даже при полях 140 кэ сопротивление возрастает в интервале от 70 до 120 $^{\circ}\text{K}$ на шесть порядков 121 . Данные о характере зависимости ΔE от T и H $^{108}, ^{185}, ^{189}$ пока противоречивы.

Как видно из рис. 18, переход металл — изолятор в образцах с большей низкотемпературной проводимостью отсутствует. По данным 121 он наблюдается при $n \sim (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, но исчезает уже при $n \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. То обстоятельство, что этот эффект чувствителен к концентрации электронов, подтверждает его кооперативный характер (п. г) гл. 6). В образцах, обнаруживающих переход, точка Кюри почти не сдвинута по

сравнению с чистым кристаллом. Но она сильно сдвинута в образцах с большими n .

Если перехода нет, то несколько выше T_c наблюдается типичный для ФП пик сопротивления, обладающий четко выраженной структурой, причем относительная высота пика понижается с ростом концентрации.

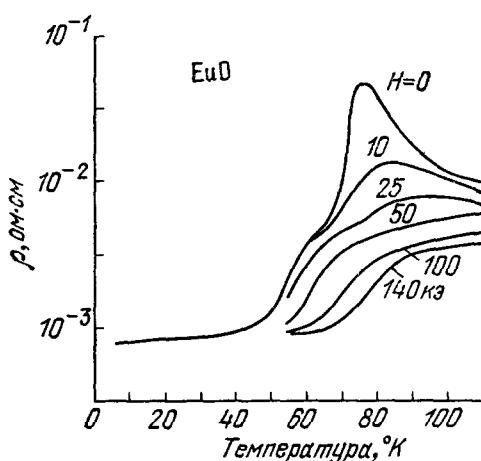


Рис. 20. Магнетосопротивление вырожденного EuO.

тивления вблизи T_c ¹⁰⁹. В ряде работ попытки найти время релаксации τ , а также эффективную массу носителей в EuO, комбинируя результаты электрических и оптических

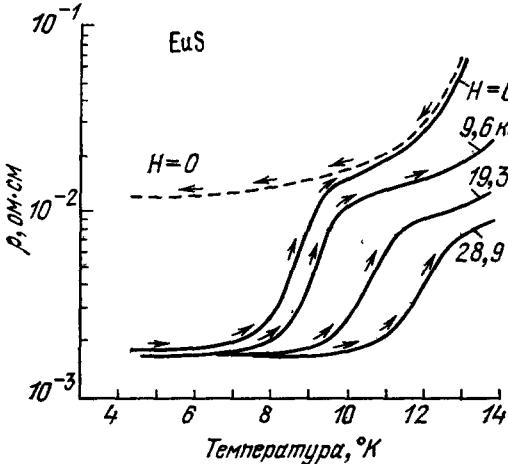


Рис. 21. Температурный гистерезис сопротивления вырожденного EuS.

Гигантский магнеторезистивный эффект в EuO вблизи T_c представлен на рис. 20¹²¹. Согласно¹²¹, если переход металл-изолятатор практически связан только с изменением концентрации носителей, пик сопротивления при больших n вызван одновременно минимумом концентрации и максимумом их рассеяния. Первый из них подавляется полями в несколько кэрст, второй же — только очень большими полями.

По вопросу, возможен ли переход металл-изолятатор в EuO, легированном Gd, где $\Delta F(\infty)$ очень мало, экспериментальные данные^{112, 230} противоречат друг другу. Кристаллы EuO p -типа, выращенные в атмосфере кислорода, не обнаруживают даже пика сопро-

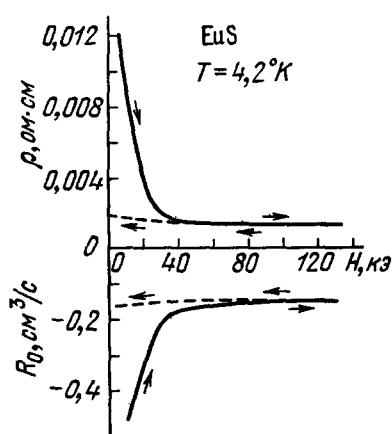


Рис. 22. Гистерезис сопротивления и константы Холла EuS в магнитном поле.

измерений. Однако они дают слишком малые $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ сек, так что условие применимости кинетического уравнения $\tau^{-1} \ll \mu$, на котором основаны вычисления в^{103, 109, 112}, не выполняется.

В отличие от EuO, кристаллы EuS с избытком Eu переходят в изолирующее состояние не испытывают, хотя резкий пик сопротивления в райо-

не T_c наблюдается тоже. Однако согласно^{190, 191} они обнаруживают дополнительную особенность сопротивления типа той, которая должна быть при переходе ФП в неоднородное состояние (п. г) гл. 6). На рис. 21 показано, что с ростом температуры вблизи 8°К происходит быстрый подъем сопротивления примерно на порядок, при понижении температуры обратно соответствующего уменьшения сопротивления не происходит (штриховая линия на рис. 21). Высокорезистивное состояние метастабильно и разрушается за несколько минут, причем скорость его распада уменьшается с ростом времени. Метастабильное состояние разрушается также магнитным полем в несколько кэрст, причем вместе с сопротивлением падает и константа Холла $\sim 1/n$ (рис. 22). Эффект в основном

разрушается за несколько минут, причем скорость его распада уменьшается с ростом времени. Метастабильное состояние разрушается также магнитным полем в несколько кэрст, причем вместе с сопротивлением падает и константа Холла $\sim 1/n$ (рис. 22). Эффект в основном

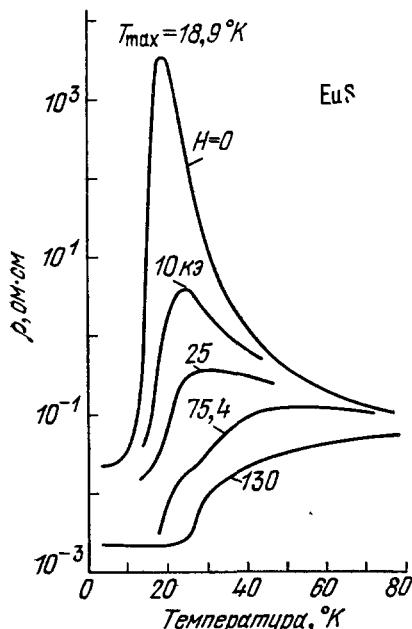


Рис. 23. Магнетосопротивление вырожденного EuS при $T \leq T_c$.

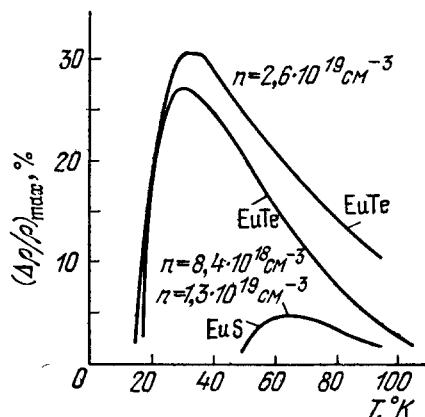


Рис. 24. Положительное магнетосопротивление вырожденных EuS и EuTe при $T \gg T_c$.

связан с изменением концентрации носителей, но ее значения определить не удалось. Нужны дополнительные исследования, чтобы выяснить, действительно ли этот эффект вызван переходом кристалла в неоднородное состояние (п. г) гл. 6).

При приближении к T_c в EuS, как и в EuO, наблюдается резкий пик сопротивления, который можно разрушить магнитным полем (рис. 23). Полученные в п. в) количественные результаты, по которым пик объясняется взаимодействием электронов с магнитными моментами, образовавшимися при $T \neq 0$ вокруг дефектов, справедливы только для очень сильно легированных полупроводников. В тех случаях, когда сопротивление вблизи T_c растет на 5—6 порядков, пользоваться ими нельзя, и приходится ограничиваться качественным анализом п. г) этого раздела.

Взаимодействие электронов с такими моментами, по-видимому, ответственно и за положительное магнетосопротивление, наблюдавшееся как в сильно легированных ФП EuS⁸³, так и АФП EuTe⁸³ и EuSe²¹² в определенном интервале температур в парамагнитной области (рис. 24). Вне этого интервала магнетосопротивление отрицательно, что согласуется с теорией п. в). Как функция поля магнетосопротивление проходит через максимум, положение которого сдвигается с ростом T в сторону больших полей. Наблюдавшийся в работах^{83, 212} эффект на 3—4 порядка превос-

ходит аналогичный в немагнитных проводниках и не зависит от ориентации поля.

При 300 °К в монокристаллах EuO + Gd подобно аморфным полупроводникам наблюдались эффекты переключения, отсутствующие в чистых кристаллах EuO¹⁹². Согласно¹⁹³ в ФП, обнаруживающих переход металла—изолятор, вблизи точки перехода за счет термических эффектов должна была бы наблюдаваться N-образная ВАХ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Will, S. Pickart, H. Alperin, R. Natans, J. Phys. and Chem. Sol. 24, 1679 (1963).
2. P. Fischer, W. Hälg, P. Schwob, O. Vogt, W. von Wartburg, Phys. kondens. Mater. 9, 249 (1969).
3. P. Schwob, O. Vogt, Phys. Lett. 22, 374 (1966).
4. G. Busch, P. Wachter, Phys. kondens. Mater. 5, 232 (1966).
5. N. Sclar, J. Appl. Phys. 35, 1534 (1964).
6. P. Wachter, CRC Crit. Rev. Sol. State Sci. 3, 189 (1972).
7. R. Griesen, M. Landolt, H. Ott, Sol. State Comm. 9, 2219 (1971).
8. F. Holtzberg, T. McGuire, S. Methfessel, J. Suits, J. Appl. Phys. 35, 1033 (1964).
9. Метфесель, Д. Маттис, Магнитные полупроводники, М., «Мир», 1972.
10. J. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 1664 (1960).
11. B. Matthias, R. Bozorth, Q. C. van Vleck, Phys. Rev. Lett. 7, 160 (1961).
12. А. А. Самохвалов, В. Г. Бамбуров, Н. В. Волькенштейн, Т. Д. Зотов, А. А. Ивакин, Ю. Н. Морозов, М. И. Симонова, ФТТ 8, 2450 (1966).
13. L. Holmes, M. Schieber, J. Appl. Phys. 37, 968 (1966).
14. А. А. Самохвалов, Н. В. Волькенштейн, Т. Д. Зотов, Ю. Н. Морозов, А. Я. Афанасьев, ЖЭТФ 54, 1341 (1968).
15. Ю. Н. Морозов, Автореферат канд. диссертации (Свердловск, УГУ, 1972).
16. Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, М., «Металлургия», 1963.
17. E. Wollan, Phys. Rev. 117, 387 (1960).
18. R. Bachmann, K. Lee, T. Geballe, A. Menth, J. Appl. Phys. 41, 1431 (1970).
19. M. Paderno, S. Poczyvnicki, B. Stalinski, Phys. Stat. Sol. 24, K73 (1967).
20. A. Miedema, R. Wielinga, W. Huiskamp, Physica 31, 1585 (1965).
21. D. Wood, N. Dalton, Proc. Phys. Soc. 87, 755 (1966).
22. F. Hulliger, O. Vogt, Sol. State Comm. 8, 771 (1971).
23. B. Matthias, Phys. Lett. A27, 511 (1968).
24. V. Wood, ibid. A37, 357 (1971).
25. C. Cataneese, H. Meissner, Phys. Rev. B8, 2060 (1973).
26. R. Verreault, Phys. kondens. Mater. 14, 37 (1971).
27. M. Shafer, T. McGuire, J. Suits, Phys. Rev. Lett. 11, 251 (1963).
28. E. Kaldis, P. Streit, P. Wachter, J. Phys. and Chem. Sol. 32, 159 (1971).
29. F. Hulliger, O. Vogt, Helv. Phys. Acta 39, 199 (1966).
30. E. Kaldis, P. Streit, S. Vassani, P. Wachter, J. Phys. and Chem. Sol. 35, 231 (1974).
31. L. De Jongh, A. Miedema, Adv. Phys. 23, 104 (1974).
32. L. De Jongh, W. van Amstel, A. Miedema, Physica 58, 277 (1972).
33. H. Agend, J. Schoenes, P. Wachter, доклад на 12-й Международной Конференции по физике полупроводников, Штутгарт, 1974.
34. P. Heller, G. Benedeck, Phys. Rev. Lett. 8, 428 (1962).
35. N. Menyuk, K. Dwight, T. Reed, Phys. Rev. B3, 1689 (1971).
36. C. Huang, R. Pindack, J. Ho, Sol. State. Comm. 14, 559 (1974).
37. R. Hughes, G. Everett, A. Lawson, Phys. Rev. B9, 2394 (1974).
38. N. Oliveira, Jr., S. Foner, Y. Shapira, T. Reed, ibid. B5, 2634 (1972); Y. Shapira, S. Foner, N. Oliveira, Jr., T. Reed, ibid., p. 2647.
39. B. M. Матвеев, Э. Л. Нагаев, ФТТ 14, 492 (1972).
40. B. M. Матвеев, ФТТ 16, 1635 (1974).
41. Ю. С. Каримов, М. Е. Волынин, Ю. Н. Новиков, Письма ЖЭТФ 14, 217 (1971).
42. С. В. Вонсовский, Магнетизм, М., «Наука», 1971.

43. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A277, 237 (1964).
44. P. De Gennes, C. R. Ac. Sci. 247, 1836 (1958).
45. Э. Л. Нагаев, ФТТ 13, 1163 (1971).
46. В. А. Кашин, Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 66, 2105 (1974).
47. С. Bloch, R. Ballian, Ann. Phys. (N.Y.) 60, 401 (1970).
48. Э. Л. Нагаев, ФТТ 13, 891 (1971).
49. Ю. А. Осипьян, И. Е. Савченко, Письма ЖЭТФ 7, 130 (1968).
50. D. Kim, B. Schwartz, H. Prud'homme, Phys. Rev. B7, 205 (1973).
51. E. L. Nagaev, A. P. Griggin, Phys. Stat. Sol. b65, 457 (1974).
52. Э. Л. Нагаев, А. П. Григин, Письма ЖЭТФ 20, 650 (1974).
53. Э. Л. Нагаев, ФТТ 12, 2137 (1970).
54. Д. Маттис, Теория магнетизма, М., «Мир», 1967.
55. J. Jamashita, T. Kuroswa, J. Phys. and Chem. Sol. 5, 34 (1958).
56. T. Holstein, Ann. Phys. (N.Y.) 8, 325, 343 (1959).
57. Э. Л. Нагаев, ФТТ 3, 2567 (1961) 4, 2201 (1962).
58. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ 43, 1843 (1962).
59. R. Neikes, W. Johnston, J. Chem. Phys. 26, 582 (1957).
60. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, М.—Л., 1951.
61. К. П. Белов, Е. П. Свирина, УФН 96, 21 (1968).
62. A. Bosman, H. van Daal, G. Kuuvvers, Phys. Lett. 9, 372 (1965).
63. W. Speak, D. Tannhauser, Phys. Rev. B7, 831 (1973).
64. А. А. Бердышев, Б. М. Летфуллов, ФТТ 11, 2759 (1969).
65. R. Ritter, L. Jausen, E. Lombardi, Phys. Rev. B8, 2139 (1973).
66. A. Kasuya, M. Tachiki, ibid., p. 5298.
67. S. Cho, ibid. B1, 4589 (1970).
68. C. Zener, ibid. 82, 403 (1951).
69. P. Anderson, H. Hasegawa, ibid. 100, 675 (1955).
70. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 56, 1013 (1969).
71. Э. Л. Нагаев, ФММ 29, 905 (1970).
72. Э. Л. Нагаев, Э. Б. Соколова, ФТТ 16, 1293 (1974).
73. E. L. Nagaev, Phys. Stat. Sol. b65, 11 (1974).
74. P. De Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
75. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
76. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 58, 1269 (1970).
77. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, ЖЭТФ 59, 553 (1970).
78. A. Rangette, A. Yanase, J. Kübler, Sol. State Comm. 12, 171 (1973).
79. T. Wolfram, J. Callaway, Phys. Rev. 127, 1606 (1962); 130, 46 (1963).
80. М. А. Кривоглаз, Письма ЖЭТФ 17, 262 (1973).
81. М. А. Кривоглаз, ФТТ 15, 1765 (1973).
82. E. L. Nagaev, A. P. Griggin, Sol. State Comm. 15, 1267 (1974).
83. Y. Shapira, R. Kauntz, T. Reed, Phys. Lett. A47, 39 (1974).
84. В. Е. Махоткин, Г. Г. Шабунина, Т. Г. Аминов, Г. И. Виноградова, В. Т. Калиников, В. Г. Веселаго, ФТТ 16, 3141 (1974).
85. G. Busch, P. Jupod, P. Wachter, Phys. Lett. 12, 11 (1964).
86. T. Agai, M. Wakaki, S. Onagi, K. Kudo, J. Satoh, T. Tsuchimura, J. Phys. Soc. Japan 34, 68 (1973).
87. F. Rys, J. Heiman, W. Baltensperger, Phys. kondens. Mater. 6, 105 (1967).
88. A. Yanase, T. Kasuya, J. Phys. Soc. Japan 25, 1025 (1968).
89. А. П. Григин, Э. Л. Нагаев, ТМФ 18, 393 (1974).
90. A. P. Griggin, E. L. Nagaev, Phys. Stat. Sol. b61, 65 (1974).
91. Э. Л. Нагаев, ФТТ 9, 2469 (1967).
92. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 47, 336 (1964).
93. E. L. Nagaev, V. E. Zilbergvarg, Sol. State Comm. 16, 823 (1975); ФТТ 17, 1261 (1975).
94. E. L. Nagaev, Sol. State Comm. 15, 109 (1974).
95. T. Kambara, J. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan 28, 628 (1970).
96. А. А. Самохвалов, Ю. Н. Морозов, Н. В. Волкенштейн, Т. Д. Зотов, Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1401 (1972).
97. J. Sokoloff, Phys. Rev. B2, 3707 (1970); B3, 3826 (1971).
98. B. Roulet, M. Fisher, S. Dopisch, ibid. B7, 403 (1973).
99. Ю. А. Изюмов, Р. П. Озеров, Магнитная пейтронография, М., «Наука», 1966.
100. K. Ahn, M. Shafer, J. Appl. Phys. 41, 1260 (1970).
101. J. Schoenes, P. Wachter, Sol. State Comm. 15, 1891 (1971).
102. K. Tsi, K. Ahn, J. Suits, IEEE Trans. Magnet. Mag-8, 651 (1972).
103. А. А. Самохвалов, Г. П. Скорнякова, Н. Н. Лопашков, Г. В. Биркле, М. И. Симонова, Т. П. Чукина, ФТТ 14, 483 (1969).

104. А. А. Самохвалов, А. Я. Афанасьев, ФТТ 11, 483 (1969).
105. А. Ментх, Е. Бюлер, Bull. Amer. Phys. Soc. 15, 577 (1970).
106. J. Vitins, P. Wachter, Sol. State Comm. 13, 1273 (1973).
107. A. Amith, G. L. Gunsalus, J. Appl. Phys. 40, 1020 (1969).
108. T. Penny, M. Shafer, J. Torrance, Phys. Rev. B5, 3669 (1972).
109. M. R. Oliver, J. Kafalas, J. Dimmock, T. Reed, Phys. Rev. Lett. 24, 1064 (1970).
- M. Oliver, J. Dimmock, A. McWhorter, T. Reed, Phys. Rev. B5, 1078 (1972).
110. А. А. Самохвалов, С. А. Измайлова, А. Я. Афанасьев, ФТТ 10, 425 (1968).
111. E. Kaldis, J. Schoenes, P. Wachter, AIP Conf. Proc. 5, 269 (1971).
112. J. Schoenes, P. Wachter, Phys. Rev. B9, 3097 (1974).
113. H. Lehmann, ibid. 163, 488 (1967).
114. I. Negovetić, J. Konstantinović, Sol. State Comm. 13, 249 (1973).
115. А. Уанасе, Т. Касуя, J. Phys. Soc. Japan 25, 1025 (1968).
116. Э. Л. Нагаев, ФТТ 11, 3438 (1969).
117. C. Haas, IBM J. Res. and Develop. 14, 282 (1970).
118. J. Balberg, H. Pinch, Phys. Rev. Lett. 28, 909 (1972).
119. K. Kajita, T. Masumi, Appl. Phys. Lett. 21, 332 (1972).
120. S. von Molnar, T. Kasuya, Phys. Rev. Lett. 21, 1757 (1968).
121. Y. Shapira, S. Foner, T. Reed, Phys. Rev. B8, 2299 (1973).
122. Y. Shapira, T. Reed, ibid. B5, 4877 (1972).
123. J. Axe, J. Phys. and Chem. Sol. 30, 1403 (1969).
124. T. Campbell, A. Lawson, ibid. p. 775.
125. C. Haas, CRC Crit. Rev. Sol. State Sci. 1, 47 (1970).
126. R. White, Phys. Rev. Lett. 23, 858 (1969).
127. S. Wittekoek, P. Bongers, Sol. State. Comm. 7, 1719 (1969).
128. S. Methfessel, Zs. angew. Phys. 18, 414 (1965).
129. F. Holtzberg, T. McGuire, S. Methfessel, J. Suits, Phys. Rev. Lett. 13, 18 (1964).
130. А. А. Самохвалов, Т. И. Арбузова, М. И. Симонова, Л. Д. Фальковская, ФТТ 15, 3690 (1973).
131. K. Kajita, T. Masumi, J. Phys. Soc. Japan 31, 946 (1971).
132. K. Kajita, T. Masumi, Appl. Phys. Lett. 21, 332 (1972).
133. K. Kajita, T. Masumi, Sol. State Comm. 8, 1039 (1970).
134. K. Kajita, T. Masumi, T. Reed, в кн. Труды Международной конференции по магнетизму (МКМ-73), т. 5, М., «Наука», 1974, стр. 143.
135. A. Amith, S. Berger, J. Appl. Phys. 42, 1472 (1971).
136. K. Sato, T. Tegamishi, J. Phys. Soc. Japan 29, 523 (1970).
137. P. Larsen, цит. в ¹³⁴ сборник, т. 5, стр. 485.
138. К. П. Белов, Л. И. Королева, С. Д. Баторова, М. А. Шалимова, В. Т. Калинников, Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Н. П. Шапшева, Письма ЖЭТФ 20, 191 (1974).
139. Т. Г. Аминов, В. Г. Веселаго, Г. И. Виноградова, В. Т. Калинников, В. П. Утробин, Н. П. Шапшева, ФТТ 16, 1673 (1974).
140. Л. В. Азина, В. Г. Веселаго, Е. С. Вигелева, Г. И. Виноградова, В. Т. Калинников, В. Е. Махоткин, В. П. Утробин, Н. П. Шапшева, цит. в ¹³⁴ сборник, т. 5, стр. 480.
141. С. Haas, Phys. Rev. 168, 531 (1968).
142. А. П. Григин, В. А. Козлов, Э. Л. Нагаев, ФТТ 16, 2808 (1974).
143. Г. Л. Лазарев, Э. Л. Нагаев, в кн. Структура и свойства ферритов, Минск, «Наука и техника», 1974, стр. 5.
144. А. П. Григин, Э. Л. Нагаев, Письма ЖЭТФ 16, 438 (1972).
145. P. De Gennes, J. Friedel, J. Phys. and Chem. Sol. 4, 71 (1958).
146. M. Fisher, J. Langer, Phys. Rev. Lett. 20, 665 (1968).
147. T. Kasuya, A. Kondo, Sol. State Comm. 14, 249, 253 (1974).
148. Г. Л. Лазарев, ФТТ 14, 29 (1972).
149. Г. Л. Лазарев, ibid., стр. 3025.
150. Э. Л. Нагаев, В. А. Козлов, ФТТ 17, 991 (1975).
151. J. Shapira, S. Foner, N. Oliveira, Jr., T. Reed, Phys. Rev. B5, 2647 (1972).
152. K. Sattler, H. Siegman, цит. в ¹³⁴ сборник, т. 5, стр. 135.
153. Б. В. Авдеев, Ю. П. Крашенинин, ФТТ 15, 3044 (1973).
154. A. Sawaoka, S. Miyahara, J. Phys. Soc. Japan 20, 2087 (1965).
155. A. Bruck, D. Janhauseger, J. Appl. Phys. 38, 2520 (1967).
156. S. Handley, G. Bradbegg, Phys. Lett. A40, 277 (1972).
157. Л. Н. Булаевский, Э. Л. Нагаев, Д. И. Хомский, ЖЭТФ 54, 1562 (1968).

158. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 58, 1269 (1970).
159. Э. Л. Нагаев, ФТТ 13, 958 (1971).
160. W. Brinkmann, T. Riese, Phys. Rev. B2, 1324 (1970).
161. H. Lehmann, G. Harbeck, *ibid.* B1, 319 (1970).
162. S. von Molnar, S. Methfessel, J. Appl. Phys. 38, 959 (1967).
163. И. Я. Коренблит, Б. Г. Тавхилевич, цит. в ¹³⁴ сборник, т. 4, стр. 457.
164. И. Я. Коренблит, Ю. П. Лазаренко, ФТТ 12, 2624 (1970); 13, 1431 (1971).
165. А. А. Самохвалов, Б. А. Гижевский, М. И. Симонова, Н. И. Солин, ФТТ, 14, 279 (1972).
166. Э. Л. Нагаев, ФТТ 11, 2779 (1969).
167. Б. В. Карпенко, А. А. Бердышев, ФТТ 5, 3397 (1963).
168. А. А. Бердышев, ФТТ 8, 1382 (1962).
169. В. Г. Веселаго, Е. С. Вигодова, Г. И. Виноградова, В. Т. Калинников, В. Е. Махоткин, Письма ЖЭТФ 15, 316 (1972).
170. В. Е. Зильберварг, Э. Л. Нагаев, ФТТ 15, 1588 (1973).
171. K. Sattler, H. Siegman, Phys. Rev. Lett. 29, 1565 (1972).
172. R. Cochran, F. Hedgcock, J. Ström-Olsen, Phys. Rev. B8, 4262 (1974).
173. Э. Л. Нагаев, ФТТ 13, 1321 (1971).
174. Э. Л. Нагаев, ФТТ 14, 773 (1972).
175. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 57, 1274 (1969).
176. Э. Л. Нагаев, ФТТ 12, 1109 (1970).
177. E. Wollan, W. Köehler, Phys. Rev. 100, 545 (1955).
178. H. Garrett, W. Cloud, R. Bouachard, S. Butler, C. Frederick, J. Gillison, Phys. Rev. Lett. 21, 617 (1968).
179. P. Leroux-Hugon, *ibid.* 29, 939 (1972).
180. Ю. И. Балкарэй, ФТТ 16, 1369 (1974).
181. Э. Л. Нагаев, А. П. Григин, Phys. Stat. Sol. b5, 457 (1974).
182. Э. Л. Нагаев, В. Е. Зильберварг, ФТТ 16, 2834 (1974).
183. В. Л. Бонч-Бруевич, в кн. Физика твердого тела, М., ВИНИТИ (Итоги науки), 1965, стр. 129.
184. А. Л. Эфрос, УФН 111, 451 (1973).
185. M. Oliver, J. Kafalas, J. Dimmock, T. Reed, Phys. Rev. Lett. 24, 1064 (1970).
186. G. Petrick, S. von Molnar, T. Renne, *ibid.* 26, 885 (1971).
187. S. von Molnar, M. Shafer, J. Appl. Phys. 41, 1093 (1970).
188. J. Torrance, M. Shafer, T. McGuire, Phys. Rev. Lett. 29, 1168 (1972).
189. Y. Shapira, S. Foner, R. Aggarwal, T. Reed, Phys. Rev. B8, 2316 (1973).
190. Y. Shapira, T. Reed, Phys. Lett. A36, 105 (1971).
191. Y. Shapira, T. Reed, Phys. Rev. B5, 4877 (1972).
192. P. Wachter, Phys. Lett. A41, 391 (1972).
193. Н. С. Лидоренко, Л. Т. Крещинина, Э. Л. Нагаев, ФТТ 14, 613 (1972).
194. Э. Л. Нагаев, Письма ЖЭТФ 6, 484 (1967).
195. Э. Л. Нагаев, ЖЭТФ 54, 228 (1968).
196. Э. Л. Нагаев, А. П. Григин, Phys. Lett. A38, 469 (1972).
197. Э. Л. Нагаев, Письма ЖЭТФ 16, 558 (1972).
198. Г. Л. Лазарев, В. М. Матвеев, Э. Л. Нагаев, ФТТ 17, 1955 (1975).
199. В. А. Кашин, Э. Л. Нагаев, Письма ЖЭТФ 21, 126 (1975).
200. Г. Л. Лазарев, Э. Л. Нагаев, ФТТ 15, 1635 (1973).
201. S. von Molnar, S. Methfessel, J. Appl. Phys. 38, 959 (1967).
202. М. А. Кривоглаз, А. А. Трушенико, ФТТ 11, 3119 (1969).
203. М. А. Кривоглаз, УФН 111, 617 (1973).
204. T. Kasuya, Sol. State Comm. 8, 1635 (1970).
205. M. Uemura, T. Kasuya, J. Phys. Soc. Japan 33, 602 (1972).
206. T. Kasuya, A. Yanase, T. Takeo, Sol. State Comm. 8, 1543 (1970).
207. A. Yanase, Intern. J. Magnet. 2, 99 (1972).
208. T. Kasuya, A. Yanase, T. Takeo, Sol. State. Comm. 8, 1551 (1970).
209. J. Kübler, Zs. Phys. 250, 324 (1972).
210. Ю. И. Балкарэй, В. Г. Бару, А. А. Суханов, ФТТ 15, 2233 (1973).
211. R. Plumier, J. Appl. Phys. 27, 964 (1966).
212. Y. Shapira, S. Foner, N. Oliveira, Jr., T. Reed, Phys. Rev. B10, 4765 (1974).
213. Э. Л. Нагаев, цит. в ¹³⁴ сборник, т. 4, стр. 447.
214. S. von Molnar, A. Lawson, Phys. Rev. A139, 1598 (1965).
215. J. Dillon, C. Olsen, *ibid.* A135, 434 (1964).

216. J. Als-Nielsen, O. Dietrich, W. Kupmann, L. Passell, Phys. Rev. Lett. **27**, 741 (1971).
217. А. Н. Коcharин, Д. И. Хомский, ФТТ **17**, 462 (1975).
218. Ю. П. Ирхин, Е. А. Туров, ФММ **4**, 9 (1957).
219. Ш. Ш. Абельский, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **44**, 230 (1963); ФММ **19**, 282 (1965).
220. В. А. Кашин, Э. Л. Нагаев, В. И. Пищалко, ФТТ **18** (1976).
221. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1984.
222. А. П. Григин, Э. Л. Нагаев, ФТТ **17** (9) (1975).
223. В. Е. Зильберварт, Э. Л. Нагаев, ФТТ **18** (1976).
224. Y. Shariga, R. Kaatz, Phys. Rev. **10**, 4781 (1974).
225. А. И. Аисельм, Введение в теорию полупроводников. М.—Л. Физматгиз, 1962.
226. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **B136**, 864 (1964).
227. В. А. Кашин, Э. Л. Нагаев, ФТТ **18** (1976).
228. В. Г. Бару, Е. В. Греков, А. А. Суханов, ФТТ **17**, 948 (1975).
229. S. von Molnar, T. Kasuya, in: Proc. of the 10th Intern. Conference on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass., 1970, p. 233.
230. А. А. Самохвалов, А. Я. Афанасьев, Б. А. Гижевский, Н. Н. Лопшарева, М. И. Симонова, ФТТ **16**, 568 (1974).
231. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, М., «Мир», 1974.
232. В. И. Салыганов, Ю. Р. Шальников, Ю. М. Яковлев, В. Л. Федоров, М. А. Винник, Э. Р. Рубальская, ФТТ **16**, 3179 (1974).
233. F. Meier, D. Piегсе, K. Sattler, Sol. State. Comm. **16**, 401 (1975).
234. Н. М. Саланский, Н. А. Дрокин, ФТТ **17**, 331 (1975).
235. В. М. Матвеев, Э. Л. Нагаев, ibid., стр. 2483.
236. H. Choi, H. Fan, Phys. Rev. **B10**, 901 (1974).