### <u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

### КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

# Научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук

(28 января 1998 г.)

28 января 1998 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии РАН. На сессии были заслушаны доклады:

1. Нагаев Э.Л. (Институт физики высоких давлений РАН, Троицк Московской обл.). Магнитопримесная теория материалов с колоссальным магнитосопротивлением.

2. Бонч-Бруевич А.М., Вартанян Т.А., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. (Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова РАН, Санкт-Петербург). Фотоотрыв поверхностных атомов металлов.

PACS numbers: 72.10.Di, 75.50.Pp, 75.70.Pa

### Магнитопримесная теория материалов с колоссальным магнитосопротивлением

#### Э.Л. Нагаев

1. Характерной особенностью ферромагнитных полупроводников является пик сопротивления  $\rho$  вблизи точки Кюри  $T_{\rm C}$ . Пик  $\rho$  подавляется внешним магнитным полем, что приводит к колоссальному отрицательному изотропному магнитосопротивлению (КМС) этих материалов. Этими связанными друг с другом свойствами обладают все ферромагнитные (ФМ) полупроводники — как вырожденные, так и невырожденные независимо от знака носителей заряда. Число полупроводников, являющихся ферромагнитными в отсутствие легирования, составляет несколько десятков. Эти свойства появляются и у исходно антиферромагнитных (АФ) полупроводников, если в результате легирования они превращаются в ФМ [1].

Сейчас особый интерес исследователей вызывают ФМ проводники  $La_{1-x}Di_xMnO_3$ , получаемые из АФ изолятора LaMnO<sub>3</sub> легированием двухвалентными ионами Di = Ca, Sr и т.п., вводящим в них дырки (0,0 < x < 0,5). Этот интерес отнюдь не связан с тем, что пики  $\rho$  и KMC особенно сильно проявляются именно в манганитах. Напротив, эти эффекты выражены в них гораздо слабее, чем во многих других ФМ полупроводниках. Например, пик  $\rho$  в них не превосходит двух-трех порядков [2], в то время как в определенным образом легированном ЕuO при приближении к  $T_C$  со стороны низких температур происходит переход из высокопроводящего в изолирующее состояние с рекордным скачком сопротивления на 19 порядков [3]. Однако в манганитах, в отличие от других ФМ полупроводников, пик КМС достигается как раз при комнатных температурах, что делает их перспективными для технических приложений с использованием КМС.

2. Многие исследователи, занимающиеся свойствами манганитов, игнорируют тот факт, что качественно свойства манганитов с полным ФМ упорядочением те же, что и у других ФМ полупроводников, и пытаются связать их с конкретными особенностями манганитов и прежде всего с наличием в них ян-теллеровских ионов  $Mn^{3+}$ . Вместе с тем весьма распространено ошибочное мнение, что кроме эффекта Яна – Теллера для появления пика  $\rho$  необходим еще так называемый двойной обмен (оба эти утверждения сделаны в [4]).

Что касается роли эффекта Яна-Теллера, то он может в какой-то мере отразиться на кинетических свойствах манганитов. Но сам факт, что и пик сопротивления, и пик КСМ наблюдаются у всех ФМ полупроводников без ян-теллеровских ионов (все 30 ФМ полупроводников, перечисленных в [1], именно таковы), означает, что эффект Яна-Теллера — это сопутствующее явление, а не причина обеих этих характерных черт манганитов. Достаточно сказать, что EuO, которому присущи в максимальной степени свойства ФМ полупроводников, ян-теллеровским материалом не является.

Гораздо более внимательного анализа требует роль обменного взаимодействия носителей заряда с локализованными d- или f- спинами, специфичного для магнитных проводников и полупроводников. Его интенсивность AS, где A — интеграл обмена локализованного d-спина (или f-спина) с носителем заряда, S — величина d-спина (f-спина), должна быть сравнена с шириной W энергетической зоны носителя. Не очень удачный термин "двойной обмен", введенный в [5], означает обычное обменное взаимодействие между носителем заряда и локализованным спином, когда оно настолько сильное, что его энергия превосходит ширину энергетической зоны носителя заряда (*W* ≪ *AS*). Физически такая ситуация реализуется в соединениях переходных элементов, если электроны или дырки движутся по их частично заполненным d-уровням. Например, в манганитах она должна была бы осуществляться, если дырки в них движутся по ионам  $Mn^{3+}$ , превращая каждый из них в момент нахождения на них дырки в ион  $Mn^{4+}$ . Имеются экспериментальные свидетельства в пользу такого сценария, но они имеются и в пользу противоположной картины, в которой дырки движутся по ионам  $O^{2-}$ , и тогда должно выполняться неравенство  $W \ge AS$  (см., например, [6]). Поэтому этот вопрос нельзя еще считать окончательно решенным. Следует также отметить, что число дырок, вообще говоря, меньше числа двухвалентных примесных атомов, так как примесь может образовывать электрически неактивные кластеры.

Но двойной обмен заведомо не осуществляется в соединениях редких земель, где электроны движутся не по частично занятым f-оболочкам, а по пустым s- или d-оболочкам. В типичных условиях в редкоземельных металлах и их соединениях W превосходит AS на порядок. Например, в EuO W составляет 4 эВ, а AS — только 0,25 эВ (см. [1]). Тем не менее именно EuO в наиболее полной мере обнаруживает эффекты, свойственные ФМ полупроводникам.

Сходными свойствами обладают и десятки других  $\Phi$ M полупроводников без двойного обмена, в частности EuS, CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и др. (см. [1]). Так что говорить о двойном обмене как о необходимом условии пика сопротивления и связанного с ним KMC никак нельзя. Но можно утверждать, что обе эти черты появляются при любой силе обменного взаимодействия носителей заряда с локализованными спинами.

Вероятно, ошибочность выводов [4] связана с некорректной процедурой вычисления проводимости: она вычисляется по формуле Кубо с использованием высокочастотной аппроксимации, а затем в окончательном результате частота полагается равной нулю. Между тем оба эти предела взаимоисключающие.

3. Обсудим теперь, каков же реальный механизм возникновения пика сопротивления и КСМ в ферромагнетиках. Прежде всего нужно указать, что пик сопротивления  $\Phi$ M полупроводников обязательно связан с их дефектностью. Например, в совершенных кристаллах никеля в точке Кюри вместо пика сопротивления на кривой его температурной зависимости наблюдается только излом, а пик имеет только температурная производная сопротивления. Если тот же кристалл сделать каким-либо образом дефектным, то у него появляется пик  $\rho$  в районе  $T_{\rm C}$ . В вырожденных магнитных полупроводниках роль дефектов играет ионизованная донорная или акцепторная примесь.

Вместе с тем несомненно влияние магнитного состояния кристалла на перенос заряда. В излагаемой ниже теории, получившей название магнитопримесной [7], оба эти фактора объединяются следующим образом. С ростом температуры у немагнитных примесных атомов появляются эффективные магнитные моменты, которые усиливают взаимодействие носителей заряда с примесными атомами. Эти эффективные моменты максимальны в районе  $T_{\rm C}$ , и именно там максимально сопротивление кристалла.

Более подробно: в вырожденных полупроводниках, немагнитных и магнитных, электроны доноров (или дырки акцепторов) коллективизированы, а доноры ионизованы. Но коллективизированные электроны продолжают взаимодействовать с хаотически расположенными ионизованными донорами. Эта хаотичность приводит к двум главным эффектам: часть носителей заряда переходит в локализованные состояния, но только локализованы они не на отдельных донорах, а на целых их группах, возникающих в результате флуктуаций плотности примеси. Про такие носители говорят как о находящихся в состояниях на хвосте зоны. Те же носители, которые имеют более высокие энергии, делокализованы, но рассеиваются примесью, в результате чего их подвижность становится конечной. Кроме того, они экранируют поле ионизованной примеси, в результате чего их плотность вблизи примеси выше, чем вдали от нее.

Специфика вырожденных магнитных полупроводников определяется тем, что носители заряда стремятся поддержать в них ферромагнитное упорядочение, ибо оно обеспечивает минимум их энергии [1]. Когда температура поднимается, ферромагнитный порядок в кристалле разрушается. Однако его разрушение вблизи примеси происходит более медленно, чем в остальной части кристалла, поскольку около нее выше концентрация электронов и, значит, ферромагнитный порядок. Поэтому с ростом температуры вокруг примесей возникает избыточный магнитный момент по сравнению с остальной частью кристалла.

Рассеяние электронов на этом избыточном магнитном моменте складывается с их рассеянием на экранированном кулоновском потенциале примеси. Потому суммарное рассеяние усиливается с ростом температуры. Соответственно увеличиваются число локализованных электронов на хвосте зоны и рассеяние делокализованных электронов. Сопротивление растет. Может даже так случиться, что из-за усиления притяжения электронов к дефектам эти электроны полностью локализуются на них, т.е. произойдет переход Мотта в изолирующее состояние.

При дальнейшем повышении температуры избыточная намагниченность вблизи дефектов разрушается тоже, и кристалл становится вновь высокопроводящим. То же самое происходит и под действием магнитного поля, которое стремится установить полную намагниченность везде и потому уменьшает разницу намагниченностей вблизи и вдали от дефектов. Отсюда и появляется КМС.

Анализ взаимодействия носителей заряда с примесью производится с использованием условия постоянства электрохимического потенциала и уравнения Пуассона. Отличие от обычного подхода к немагнитным системам состоит в том, что учитывается зависимость электронной энергии от намагниченности кристалла. В квазиклассическом приближении считается, что намагниченность M(r) = M[n(r)] медленно меняется в кристалле, так как характерная длина его изменения — радиус экранирования — в полупроводниках велика [8]. Поэтому, например, при  $W \ge AS$  в спин-волновом приближении соответствующий вклад в энергию электронов равен -AM[n(r)]/2, если электроны проводимости полностью поляризованы по спину.

В результате получается, что суммарное воздействие электрона проводимости с электростатическим полем дефекта и избыточной намагниченностью вокруг него дается потенциалом, имеющим форму экранированного кулоновского, но в котором истинный заряд дефекта *е* заменен эффективным зарядом  $e_{\rm ef} = e(\varepsilon/\zeta)^{1/2}$ , превышающим его. Эффективная диэлектрическая постоянная  $\zeta$  связана с истинной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  соотношением  $\zeta = \varepsilon(1 - \Gamma)$ , где при  $W \gg AS$ магнитоэлектрическая постоянная  $\Gamma$ , учитывающая зависимость локального магнитного порядка от электронной концентрации, дается выражениями [1, 9, 10]

$$\begin{split} \Gamma &= \frac{A}{2} \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}n} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\mu} \propto \frac{A^2 T}{\left(H + T_{\mathrm{C}}/S\right)^2} \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\mu} & \frac{T_{\mathrm{C}}}{S} \ll T \ll T_{\mathrm{C}} \,, \\ \Gamma &\propto \frac{A^4 S^2 (S+1)^2 m a^3 k_{\mathrm{F}} v}{\mu^2 T} & T \gg T_{\mathrm{C}} \,, \quad H = 0 \, \left(v = n a^2\right) \,, \\ \Gamma &\propto \frac{A^2}{T} \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\mu} \exp\left\{-\frac{\left(H + A v/2\right)S}{T}\right\} & T \gg T_{\mathrm{C}} \,, \quad H \to \infty \,, \end{split}$$

где n — концентрация электронов,  $\mu$  — их энергия Ферми, a — постоянная решетки. В противоположном пределе двойного обмена,  $W \ll AS$ , явное выражение для магнитоэлектрической постоянной удалось получить только в спин-волновой области [1, 11]

$$\Gamma \propto \frac{n^{1/3} a t T}{S^2 \left(H + T_{\rm C}/S\right)^2} , \qquad (2)$$

где *t* — интеграл электронного перескока.

**4.** Как видно из (1), (2), с ростом температуры эффективный заряд  $e_{ef}$  примесного атома в спин-волновой области растет, а в парамагнитной области падает. Таким образом, он проходит через максимум в районе  $T_C$ , где и должен находиться максимум сопротивления. Магнитное поле понижает  $e_{ef}$ , приближая его к e.

При относительно небольших изменениях  $\rho$ , пользуясь выражением для плотности уровней на хвосте зоны из [8] и заменяя в нем *e* на *e*<sub>ef</sub>, получаем для полного числа электронов, локализованных на хвосте,

$$n_l \propto \left(\frac{me^2 n^{1/2} r_s^{1/2}}{\varsigma}\right)^{3/2}; \quad r_s = \sqrt{\frac{\zeta}{\varepsilon}} r_s^0; \quad \frac{1}{r_s^0} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon}} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\mu},$$
(3)

где m — эффективная масса электрона проводимости. Согласно (3)  $n_l \propto e_{\rm ef}^{9/4}$ , т.е. число электронов, локализованных на хвосте, максимально, а число делокализованных электронов минимально там, где максимален  $e_{\rm ef}$ .

Точно так же там минимально время релаксации для рассеяния делокализованных электронов на примеси. Это видно из выражения для времени релаксации Брукса–Херринга, модифицированного тем же образом, что и (3):

$$\tau_k^{-1} \propto \frac{e^4 nm}{k^3 \zeta^2} \left[ \ln(1+\eta) - \frac{\eta}{1+\eta} \right], \quad \eta = 4k^2 r_s^2.$$
 (4)

Поскольку для полупроводников  $\eta \ge 1$ , то время релаксации пропорционально  $1/[e_{ef}^4 \ln(e/e_{ef})]$ .

С ростом  $e_{\rm ef}$  усиление притяжения электрона к донору может стать настолько сильным, что произойдет переход Мотта из высокопроводящего в изолирующее состояние. Очевидно, для этого эффективный радиус боровской орбиты  $a_{\rm B} = \hbar^2/me_{\rm ef}^2$  должен стать порядка среднего расстояния между примесями  $n^{-1/3}$ . Для полукачественных оценок температуры перехода изолятор– металл можно принять критерий Мотта в стандартной его форме  $a_{\rm B}n^{1/3} = 0.25$  и использовать (1), (2). 5. При x < 0,25 манганиты находятся в состоянии с самопроизвольной намагниченностью, меньшей намагниченности насыщения. Нейтронографические исследования [12] показали наличие как AФ, так и ФМ пиков. Такая картина могла бы соответствовать либо неколлинеарному антиферромагнитному (НКАФ) упорядочению, либо смеси ФМ и AФ фаз. Выбор в пользу второго варианта был сделан в [12] по результатам исследования рассеяния в магнитном поле, которое влияло на ФМ пики и не влияло на АФ пики.

Тем не менее в [13] результаты [12] были интерпретированы как свидетельство НКАФ упорядочения, устанавливающегося в результате конкуренции между прямым АФ гейзенберговским обменом между d-спинами и косвенным обменом между ними через носители заряда в предположении *W* ≪ *AS* (двойной обмен). В принципе, если изотропный обмен не описывается эффективным гамильтонианом Гейзенберга, а включает в себя члены высших порядков по спину, то НКАФ упорядочение возможно даже в отсутствие анизотропии Дзялошинского [14]. Если попытаться построить эффективный гамильтониан косвенного обмена при  $W \ll AS$ , то он должен иметь такую структуру. Поэтому, в принципе, если ограничиться рассмотрением однородных состояний кристалла, то в определенном интервале концентраций НКАФ упорядочение энергетически выгоднее АФ и ФМ состояний [13].

Однако НКАФ однородное состояние оказывается неустойчивым относительно флуктуирующих статических полей ионизованной примеси. Чтобы в этом убедиться, достаточно заметить, что при НКАФ упорядочении магнитоэлектрическая постоянная  $\Gamma$  отлична от нуля и достаточно велика. В случае двойного обмена и шахматного АФ упорядочения при  $W \ll AS$  для нее получается [1, 9]

$$\Gamma = \frac{0.3}{\nu^{2/3}\nu_{\rm F}} \left(\frac{\nu}{\nu_{\rm F}}\right)^{1/3}, \quad \nu_{\rm F} \propto \frac{T_{\rm C}}{W} \ll 1, \tag{5}$$

где  $v_{\rm F}$  — число электронов на атом, при котором устанавливается ФМ упорядочение ( $v < v_{\rm F}$ ). Очевидно, при не слишком малых v (например, при сравнимых с  $v_{\rm F}$ ) величина  $\Gamma$  достаточно близка к 1 или может даже превышать 1. В первом случае это означает переход Мотта в изолирующее состояние вопреки исходному предположению о высокой проводимости системы. Во втором же случае эффективная диэлектрическая постоянная  $\zeta$  становится отрицательной, а эффективный заряд мнимым, что также указывает на неустойчивость однородного металлического состояния и на тенденцию к переходу системы в неоднородное состояние.

Гипотеза [13] о НКАФ упорядочении противоречит не только нейтронографическим данным [12], но и электрическим, согласно которым в области ненасыщенного ферромагнетизма образцы манганитов с x < 0,18 не обнаруживают металлической проводимости, предположенной в [13].

Однако полупроводниковая проводимость совместима с картиной электронного разделения фаз, предложенной в [15] (см. [1]). В этой картине все носители заряда сосредоточены в ФМ фазе, а АФ фаза изолирующая. Если объем ФМ фазы меньше, чем АФ фазы, она образует высокопроводящие включения внутри АФ матрицы. Так как они не соприкасаются друг с другом, то образец в целом — изолятор. Однако под действием поля объем ФМ фазы растет, и включения начинают соприкасаться друг с другом. Таким образом, весь образец становится высокопроводящим. Это иной механизм КМС, чем в полностью ФМ области.

### Список литературы

- Nagaev E L Physics of Magnetic Semiconductors (Moscow: Mir Publ., 1983)
- 2. Van Santen J H, Jonker G H Physica 16 599 (1950)
- 3. Oliver M R et al. Phys. Rev. Lett. 24 1064 (1970)
- 4. Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I Phys. Rev. Lett. 74 5144 (1995)
- 5. Anderson P W, Hasegawa H Phys. Rev. 100 675 (1955)
- Saitoh T et al. Phys. Rev. B 51 13942 (1995); Ju H, Sohu H-C, Krishnan K M Phys. Rev. Lett. 79 3230 (1997)
- 7. Нагаев Э Л ЖЭТФ 90 652 (1986); 92 569 (1987); ФТТ 29 385 (1987)
- Шкловский Б И, Эфрос А Л Электронные свойства легированных полупроводников (М.: Наука, 1979)
- 9. Нагаев Э Л УФН 166 833 (1996)
- 10. Nagaev E L Phys. Rev. B 54 16608 (1996); ΦTT 39 1589 (1997)
- 11. Nagaev E L Phys. Lett. A 215 321 (1996)
- 12. Wollan E O, Koehler W C Phys. Rev. 100 545 (1955)
- 13. de Gennes P-G Phys. Rev. 118 141 (1960)
- 14. Нагаев Э Л *УФН* **136** 61 (1982)
- Нагаев Э Л Письма в ЖЭТФ 16 558 (1972); Кашин В А, Нагаев Э Л ЖЭТФ 66 2105 (1974)

PACS number: 79.60.Bm

## Фотоотрыв поверхностных атомов металла

А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартанян, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов

Среди процессов, вызываемых действием потока фотонов различных энергий на поверхность твердого тела, особое место занимает нетепловая фотодесорбция адатомов. Это сугубо квантовое явление связано с рядом фундаментальных проблем взаимодействия света с веществом и с механикой безызлучательных процессов. Исследования этих процессов представляют интерес и для ряда прикладных задач.

Механизм светового возбуждения движения адатомов различен для диэлектриков, полупроводников и металлов. Исследования фотостимулированных процессов на поверхности последних имеют сложную историю.

С одной стороны, поверхности металлов изучены гораздо лучше, чем поверхности диэлектриков, так как многие методы исследования, такие, как дифракция медленных электронов, туннельная микроскопия, метод фотоэмиссии с высоким энергетическим и угловым разрешением и т.п., применимы только для проводящих поверхностей. С другой стороны, совершенно очевидно, что многие фото- или электронно-стимулированные процессы на поверхности металла затруднены по крайней мере по двум причинам. Во-первых, электронные состояния в металле (и на его поверхности) в сильной степени делокализованы, так что возбуждение локальных электронных связей в адсорбционном комплексе атом (молекула)-металл маловероятно. Во-вторых, сильная связь поверхностных состояний с объемными электронами металла приводит к быстрому затуханию

возбужденных электронных состояний из-за многообразия каналов диссипации энергии возбуждения в объем металла. Типичные времена жизни электронных возбуждений на поверхности металла, связанных с переносом заряда, составляют  $\tau = 10^{-15} - 10^{-16}$  с, что много меньше периодов движений атомов решетки  $\Omega = 10^{12} - 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Оценка  $\exp(-\Omega \tau) \sim 10^{-40} - 10^{-400}$  характеризует вероятность, а точнее, неосуществимость процесса фотодесорбции адсорбированных атомов или молекул с металла.

Однако еще в 50-е годы было обнаружено, что бомбардировка металлических стенок вакуумной камеры электронами с энергией в десятки-сотни электронвольт приводит к ухудшению вакуума из-за электронно-стимулированной десорбции субмонослойных покрытий стенок. В 60-е годы Д. Мензел [1] объяснил этот процесс электронным возбуждением внутренних оболочек адкомплекса. В рамках модели Мензела-Гомера-Рэдхэда (МГР) [2, 3] возбуждение описывается как переход между термами разных электронных и часто ионных состояний адкомплекса. Релаксация этого локализованного возбуждения не сопровождается уходом электрона из области возбуждения и поэтому не слишком быстрая. Переходы между термами адкомплекса сопровождаются передачей энергии как поступательному движению молекул, так и электронам в объеме метаппа.

Последующие исследования подобных процессов, вызванных действием рентгеновских квантов, подтвердили эти модельные представления. Так, было установлено, что эффективность фотодесорбции быстро уменьшается с ростом длины волны излучения и исчезает при энергиях, меньших 5-10 эВ, несмотря на то, что энергия адсорбции примерно на порядок меньше. Таким образом, сложилось мнение, что излучением, не возбуждающим внутренние оболочки адсорбированных частиц, невозможно вызвать их хоть сколько-нибудь заметное движение на поверхности металлов. Наблюдавшиеся случаи десорбции с поверхности металлов объяснялись либо нагревом поверхности излучением и термодесорбцией, либо фотопроцессами на неоднородностях поверхности, в частности на окисленных участках.

Ситуация существенно изменилась в 80-х годах. Независимо и почти одновременно были обнаружены два новых явления. Первое из них — это фотодесорбция некоторых электронно-донорных молекул с поверхности металла (NO c Pt) [4]. Механизм этого процесса подобен механизму фотодесорбции с поверхности полупроводников, а именно фотоны малой энергии (в случае с NO это энергия 1-3 эВ) создают возбужденные электроны в приповерхностной области металла. Их диффузия и прилипание к адсорбированной молекуле приводят к образованию возбужденного поверхностного комплекса, девозбуждение которого вызывает десорбцию молекулы. Этот механизм отличается от механизма МГР тем, что излучение возбуждает не сам адкомплекс, а объемные электроны металла.

Другое явление, которому и посвящено это сообщение, также относится к классу фотодесорбционных, но гораздо более экзотическое и в свете изложенных выше представлений кажется, на первый взгляд, совершенно невозможным. В 1984 г. была обнаружена фотодесорбция атомов Na с поверхности чистого собственного металла [5]. Подчеркнем, что речь идет не о фотодесорбции чужеродного адсорбированного атома или моле-

> © А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартанян, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов 1998