

Локализованные ферроны и переход Мотта в легированных антиферромагнитных полупроводниках через ферромагнитную фазу

© Э.Л. Нагаев

Институт физики высоких давлений,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
E-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2000 г.)

Исследованы состояния одно- и двухзарядных доноров в антиферромагнитном кристалле с учетом возникновения вокруг них намагниченных областей (локализованные ферроны). Двухзарядные доноры должны быть в состоянии $(1s)(2s)$ типа, которое более энергетически выгодно, чем $(1s)^2$ состояние. В легированных антиферромагнитных полупроводниках обычный переход Мотта невозможен из-за ферронной природы доноров в них, если доноры однозарядные. Вместо этого делокализация электронов доноров происходит в результате перехода кристалла в одноэлектронное состояние. Смешанное ферро-антиферромагнитное состояние едва ли возможно в этом случае. Если доноры двухзарядные, должен происходить переход в смешанное ферро-антиферромагнитное состояние.

Эта работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 98-02-16148), НАТО (грант N HTECHLG 972942) и ИНТАС (грант N 97-open-30253).

Предметом настоящего исследования являются легированные антиферромагнитные (АФ) полупроводники с умеренными концентрациями доноров (акцепторов). Как хорошо известно, в немагнитных полупроводниках с ростом концентрации доноров (акцепторов), происходит моттовская делокализация их электронов (дырок) с переходом из изолирующего в высокопроводящее состояние. Как будет показано далее, если в АФ полупроводниках $s-d$ -обмен достаточно сильный, обычная моттовская делокализация невозможна. Вместе этого, начиная с некоторой критической концентрации n , кристалл переходит из состояния, в котором каждый донор неионизован, в ферромагнитное (ФМ) состояние с делокализованными электронами или в смешанное АФ–ФМ состояние со всеми делокализованными электронами, сосредоточенными в ФМ части кристалла. Первый вариант наиболее вероятен в случае однозарядных доноров, а второй — в случае двухзарядных доноров. Смешанное АФ–АМ состояние вряд ли существует в случае однозарядных доноров с замороженными положениями.

Причиной такого необычного поведения является тот факт, что каждый однозарядный донор на самом деле является локализованным ферроном (магнитным поляроном), впервые предложенным в [1,2]: в окрестности донора возникает ФМ микрообласть. Она является потенциальной ямой для электрона донора и действует на него совместно с кулоновским потенциалом. По этой причине радиус электронной орбиты становится значительно меньше эффективного борковского радиуса, определяемого только кулоновскими силами. Это предотвращает электроны доноров от делокализации с сохранением АФ порядка. Напротив, в ФМ состоянии радиус электронной области есть как раз борковский радиус, что способствует делокализации. Следовательно, возможен концентрационный фазовый переход из АФ изолирующего состояния с локализованными электронами в ФМ высокопроводящее состояние с делокализован-

ными электронами. Его можно рассматривать как происходящее через виртуальное ФМ изолирующее состояние.

Поведение двухзарядных доноров (например, вакансий Se в EuSe) или акцепторов (например, избыточного кислорода в LaMnO_{3+y}) существенно иное. В кристалле с невозмущенным АФ упорядочением такой донор должен был бы быть в состоянии $(1s)^2$ с антипараллельными спинами электронов. Их полная энергия обмена с магнитными атомами близка к нулю. Но если перевести этот донор в состояние $(1s)(2s)$ с параллельными спинами и если ФМ область возникает в его окрестности, такое состояние будет значительно более энергетически выгодным, чем немагнитное $(1s)^2$ состояние, так как энергия обмена электронов с магнитными атомами велика. Такие локализованные ферроны еще не рассматривались, их теория будет здесь представлена впервые.

Поскольку энергия ионизации для $2s$ -электрона мала, делокализация электронов может произойти через смешанное ФМ–АФ состояние, впервые предложенное в [2,3]. Возможны два сценария. По первому из них близко к концентрации перехода внутри АФ матрицы возникают ФМ капли, содержащие несколько электронов. Такая частичная делокализация, когда электрон заперт внутри своей капли, заменяет здесь полную моттовскую делокализацию, а соответствующее состояние кристалла как целого является изолирующим. При дальнейшем увеличении концентрации доноров размер ФМ капель увеличивается, и при некоторой концентрации они начинают контактировать друг с другом. Тогда начинается и перколяция ФМ упорядочения и электронной жидкости. После прохождения порога перколяции основная часть кристалла становится ФМ и высокопроводящей, а внутри его остаются АФ капли. Следовательно, только после прохождения этого порога переход Мотта становится полным в том смысле, что делокализованные электроны делают кристалл высокопроводящим как целое.

Другой возможный сценарий соответствует прямо-му переходу из локализованных донорных состояний в высокопроводящее ФМ–АФ состояние. В принципе, в случае однозарядных доноров тоже возможен переход в смешанное ФМ–АФ состояние, а в случае двухзарядных доноров возможен переход в ФМ состояние. Но для реалистических значений параметров такие переходы маловероятны. Интересно отметить, что и изолирующее и высокопроводящее ФМ–АФ состояния были действительно обнаружены в EuSe с двухзарядными донорами [4].

1. Невозможность обычного перехода Мотта в антиферромагнетиках

Вначале будет доказано, что переход Мотта невозможен в АФ полупроводниках с не слишком слабым $s-d$ -обменом. Для этой цели хорошо известный расчет Мотта будет обобщен на случай электронов, сильно взаимодействующих с другой подсистемой (в данном случае магнитной). Как обычно, будут рассмотрены условия существования дискретного уровня внутри потенциальной ямы, образованной кулоновским потенциалом донора, заэкранированного электронами проводимости. АФ порядок вызван прямым $d-d$ -обменом между магнитными атомами, моделирующим сверхобмен между ними. Это взаимодействие конкурирует через электроны проводимости с косвенным обменом, который стремится установить ФМ упорядочение. Существует критическая концентрация, ниже которой АФ порядок остается по крайней мере относительно стабильным [2]. Для упрощения рассмотрения будет предполагаться, что интенсивность косвенного обмена через носители заряда мала по сравнению с прямым $d-d$ -обменом. Далее будет показано, что косвенный обмен только усиливает рассматриваемый здесь эффект.

Соответствующий расчет будет проведен с учетом локальной намагниченности, создаваемой электроном с неспаренным спином, занимающим дискретный уровень. Для определенности АФ упорядочение предполагается шахматным. Используется $s-d$ -модель. Гамильтониан такой системы в координатном представлении дается выражением

$$\begin{aligned}
 H &= H_s(\mathbf{r}) + H_{sd}(\mathbf{r}) + H_{dd}, \\
 H_{sd} &= -\frac{\Delta}{2m} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \exp\left(\frac{r}{r_s}\right), \\
 H_{sd} &= -A \sum_{\mathbf{g}} (\mathbf{S}_{\mathbf{g}} \mathbf{s}) D(\mathbf{r} - \mathbf{g}), \\
 H_{dd} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}, \Delta} (\mathbf{S}_{\mathbf{g}} \mathbf{S}_{\mathbf{g}+\Delta}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где $\mathbf{S}_{\mathbf{g}}$ — d -спин атома \mathbf{g} , \mathbf{s} -спин электрона проводимости; $D(\mathbf{r} - \mathbf{g})$ равна 1 внутри элементарной ячейки \mathbf{g} и 0 вне ее;

Δ — вектор, соединяющий ближайших соседней; m — электронная эффективная масса, ε — диэлектрическая проницаемость, $\hbar = 1$. Радиус экранирования r_s может быть записан в виде

$$r_s = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{6\pi e^2 n}} \cong \frac{1}{2} \sqrt{a_B n^{-1/3}}, \quad (2)$$

$$a_B = \frac{\varepsilon}{m e^2}, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \quad (4)$$

(в случае двойного обмена ширина зоны электрона, ”одетого” благодаря $s-d$ -обменному взаимодействию, в $(2S + 1)^{1/2}$ раз меньше и эффективная масса в $(2S + 1)^{1/2}$ раз больше, чем эти величины для ”голого” электрона [5]).

Далее будет использована вариационная процедура. Вариационными параметрами являются углы $\theta_{\mathbf{g}}$ между спином атома \mathbf{g} и локальной намагниченностью, наведенной в антиферромагнитном кристалле локализованным электроном, а также параметр x , который определяет радиус орбиты локализованного электрона a_B/x . Последний входит в электронную пробную функцию

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{x^3}{\pi a_B^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{xr}{a_B}\right). \quad (5)$$

Будут рассмотрены оба случая $AS/W \ll 1$ и противоположный (двойной обмен), где S — величина d -спина, W — ширина зоны проводимости для голого s -электрона. В предположении плавного изменения углов $\theta_{\mathbf{g}}$ можно написать

$$\begin{aligned}
 E &= \left[x^2 - \frac{8x^3}{(p + 2x)^2} \right] - u a^3 \sum_{\mathbf{g}} \psi(\mathbf{g})^2 \cos \theta_{\mathbf{g}} \\
 &+ \frac{\nu}{2} \sum_{\mathbf{g}} \cos 2\theta_{\mathbf{g}}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

где a — постоянная решетки, энергия выражена в единицах

$$E_B = \frac{e^2}{2\varepsilon a_B}$$

и использованы следующие обозначения:

$$u = \frac{U}{E_B}, \quad \nu = \frac{z|I|S^2}{E_B}, \quad p = \frac{a_B}{r_s},$$

$$U = \frac{AS}{2} (AS \ll W), \quad U = \frac{W}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2S + 1}}\right) (AS \gg W).$$

Уравнение (6) предполагает, что ФМ упорядочение является ненасыщенным в области электронной локализации. Строго говоря, приведенное выше выражение для U в пределе двойного обмена — приближенное (точное только для больших спинов [2]). Минимизируя энергию (6)

по θ_g , получаем соответствующее минимуму энергии значение θ_g , определяемое равенством

$$\cos \theta_g = \frac{ua^3 \psi^2(\mathbf{g})}{2\nu}. \quad (7)$$

Отсюда следует выражение для энергии как функции единственного параметра x (в единицах E_B)

$$E = \left[x^2 - \frac{8x^3}{(p+2x)^2} \right] - kx^3, \quad (8)$$

$$k = \left[\frac{u^2}{32\pi\nu b^2} \right], \quad b = \frac{a_B}{a}.$$

Дискретный уровень появляется, когда $E(x) = 0$, $dE(x)/dx = 0$, что с учетом (7) сводится к уравнению

$$x(1-kx)^3 = 0. \quad (9)$$

Решение уравнения (9) позволяет найти критическое значение параметра x , при котором появляется уровень и, следовательно, критическую концентрацию, входящую в радиус экранирования,

$$p = \frac{a_B}{r_s} = \sqrt{\frac{8x}{1-kx}} - 2x. \quad (10)$$

Как следует из (5), (7), (8), такой подход справедлив, если

$$\frac{16x^3 k}{u} < 1. \quad (11)$$

Поскольку $k \propto u^2$, чтобы неравенство (11) выполнялось, связь между электронами и магнитной системой должна быть не очень сильной. С другой стороны, (11) дает верхний предел для значений x , при которых справедливо (9) (формально абсолютный минимум энергии E достигается при $x \rightarrow \infty$, но это артефакт).

Уравнение (9) имеет два положительных корня вплоть до $k_c = 0.210\,937$ (два других корня мнимые и, следовательно, не имеют физического смысла). Но больший из положительных корней, x_g , соответствует отрицательным p (10) при $k < 0.12$. Очевидно, отрицательные p и соответствующие x не имеют физического смысла. Но больший корень не имеет физического смысла даже при $p > 0$, так как соответствующее ему значение p меньше, чем для другого положительного корня x_l (например, для $k = 0.13$ $x_g = 1.083$ и $x_l = 0.652$ с $p_g = 0.151$ и $p_l = 1.083$ соответственно). Действительно, согласно (4), p пропорционально $n^{1/6}$. Поскольку здесь рассматривается переход металл–изолятор, происходящий с уменьшением концентрации n , физический смысл имеет только тот переход, который происходит при больших n .

Что же касается меньшего корня, то соответствующее ему значение p растет с ростом k , и при $k_c = 0.21$ константа $C = (p/2)^2$, входящая в соотношение Мотта $n^{1/3} a_B = C$, достигает значения 0.348 вместо значения 0.25, полученного Мотгом (соответствующее значение x есть 1.185). Следовательно, с ростом $s-d$ -энергии

обмена AS , плотность Мотта возрастает, т.е. металлизация системы тормозится АФ упорядочением.

При $k = k_c$ два положительных корня сливаются, и для еще больших x все 4 корня уравнения (9) мнимые. Это означает, что дискретный уровень в потенциальной яме вблизи дна зоны существовать не может и сценарий Мотта для перехода изолятор–металл здесь не проходит. Чтобы понять физический смысл этого явления, целесообразно обратиться к изолирующему состоянию системы. В нем неионизованные доноры являются не чем иным, как локализованными ферронами: электрон каждого донора создает ФМ порядка вблизи этого донора. Чем сильнее $s-d$ -обмен, тем ниже энергия локализованного феррона. Если $u \gg 1 \gg \nu$, эта энергия близка к $(-u)$ независимо от радиуса экранирования, так как $s-d$ -обмен не экранируется свободными носителями заряда. Следовательно, дискретный уровень существует при любой концентрации носителей заряда, и для достаточно больших u переход металл–изолятор невозможен.

Это особенно верно для столь сильной связи электронов с магнитной системой, когда неравенство (11) нарушено. Следовательно, неравенство (11) не является необходимым условием отсутствия перехода Мотта в АФ полупроводниках. Это утверждение подтверждается прямым расчетом, основанным на (14), в котором первый член (в круглых скобках) заменен первым членом в квадратных скобках из (8).

Вернемся теперь к проблеме косвенного обмена. Безусловно, его строгое рассмотрение тормозится тем фактом, что при $AS \ll W$ обмен РККИ в отличие от $d-d$ -обмена дальнедействующий. Для $AS \gg W$ пока исследовано лишь основное состояние однородной АФ системы [2]. Но для качественных выводов достаточно заметить, что, будучи противоположным по знаку $d-d$ -обмену, косвенный обмен понижает эффективное значение параметра ν и, следовательно, увеличивает параметр k (8). Это приводит к нарушению сценария Мотта для перехода изолятор–металл при более слабой $s-d$ -связи, чем в отсутствие косвенного обмена.

2. Одноэлектронные ферроны

Даже если переход Мотта невозможен в антиферромагнитных полупроводниках, в системе доноров (акцепторов) могут произойти некоторые другие кооперативные явления при увеличении концентрации доноров. Чтобы исследовать их, прежде всего будет исследовано состояние отдельного одноэлектронного донора (локализованного феррона). Пока оно было исследовано только в случае $AS \ll E_B$ и очень малых $D = |zIS^2|$ [1]. При этом предполагалось, что вокруг донорного атома возникает область насыщенного ФМ упорядочения. Более реалистичен сценарий, когда образуется область частично намагниченного неколлинеарного антиферромагнитного (НКАФ) упорядочения, возможно, с ядром, которое полностью упорядочено ФМ. Эта модель будет здесь исследована.

Начнем со случая ненасыщенной намагниченности без ФМ ядра. Тогда можно использовать (8), положив в нем $p = 0$ (отсутствие экранирования). Минимизируя энергию (8) по x , получаем для оптимального значения x

$$x = \frac{1}{3k}(1 - \sqrt{1 - 6k}). \quad (12)$$

Как следует из (12), феррон с НКАФ упорядочением стабилен только до значений $k \leq 1/6$. При $k = 1/6$ энергия (8) равна $(-4/3)$, т.е. значительно ниже, чем в отсутствие скоса моментов подрешеток.

Теперь будет рассмотрен случай, когда существует область с насыщенным ФМ упорядочением. Выбирая снова пробную функцию в виде (5), можно определить радиус R этой области из (7), полагая там $\cos \theta_R = 1$,

$$r = \frac{R}{a_B} = \frac{1}{2x} \ln \left(\frac{2ux^3}{c} \right), \quad c = 4\pi\nu b. \quad (13)$$

Используя (1), (5), (13), можно получить следующее выражение для энергии системы:

$$E = (x^2 - 2x) + \frac{cr^3}{3} + \frac{c}{4x^3} \left(3r^2x^2 + \frac{7rx}{2} + \frac{15}{8} \right) - u. \quad (14)$$

Согласно (5), (7), полный момент локализованного феррона дается уравнением

$$M = 4\pi S \left(\frac{r^3b^3}{3} + \frac{r^2}{2x} + \frac{r}{2x^2} + \frac{1}{4x^3} \right). \quad (15)$$

Минимизация энергии (14) по x может быть проведена только численно.

Чтобы составить представление о свойствах локализованного феррона, далее будут представлены некоторые результаты этой минимизации. Если положить $u = 5$, $b = 1$, тогда E и M/S равны соответственно -3.81 и 12.453 при $\nu = 0.1$; -5.164 и 52.748 при $\nu = 0.01$; -5.748 и 181.483 при $\nu = 0.001$. Для того же самого значения u и $b = 2$, E и M/S равны соответственно -1.837 и 6.23 при $\nu = 0.1$; -3.983 и 58.709 при $\nu = 0.01$; -5.248 и 298.543 при $\nu = 0.001$. Видно, что момент феррона M остается гигантским даже для достаточно больших ν , а для малых ν он тем больше, чем больше радиус боровской орбиты b (при заданной a). Но для больших ν ситуация противоположна. Это есть следствие того факта, что большой локализованный феррон с $b = 2$ ближе к свободному феррону, впервые исследованному в [1]. Но последний может существовать, лишь если $d-d$ -обмен не слишком сильный.

3. Двухэлектронные локализованные ферроны

Теперь будут исследованы двухэлектронные локализованные ферроны. Они соответствуют, например, недостающим или избыточным атомам Se в EuSe, которые

являются донорами или акцепторами соответственно с зарядом $2e$

$$H = H_s(\mathbf{r}_1) + H_{sd}(\mathbf{r}_1) + H_s(\mathbf{r}_2) + H_{sd}(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + H_{dd},$$

$$H_s = -\frac{\Delta}{2m} - \frac{2e^2}{\varepsilon r}, \quad (16)$$

где H_{sd} и H_{dd} даются в (1). Если $s-d$ -обмен слабый, то система сходна с атомом He: его электронная конфигурация соответствует состоянию $(1s)^2$, когда спины электронов антипараллельны и электроны не создают локальной намагниченности. Энергия донора тогда есть $E_{11} = -5.695$ (в единицах E_B) [6]. Но когда $s-d$ -обмен достаточно сильный, состояние $(1s)(2s)$ с параллельными спинами электронов должно быть более энергетически выгодным. Для кристалла с ФМ упорядочением, если направление спина электронов выбрано подходящим образом, соответствующая энергия $E_{12} = -4.29 - 2u$ (множитель 2 в последнем члене появляется из-за того, что оба электрона получают выигрыш в энергии $s-d$ -обмена). Следовательно, при $u > 0.7$ состояние $(1s)(2s)$ энергетически более выгодно, чем состояние $(1s)^2$. Для кристалла с АФ упорядочением, чтобы сделать состояние $(1s)(2s)$ энергетически выгодным, в окрестности донора должен быть установлен локальный ФМ порядок, что требует расхода $d-d$ -обменной энергии. Следовательно, энергия донора в этом состоянии должна быть выше, чем в ФМ кристалле.

Чтобы рассчитать ее, опять будет использована вариационная процедура. Орбитальная часть пробной двухэлектронной функции выбирается в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)], \quad (17)$$

$$\psi_{1s} = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-2r), \quad (18)$$

$$\psi_{2s}(r) = K(1 - yr) \exp(-xr),$$

$$y = \frac{2+x}{3}, \quad K^2 = \frac{3x^5}{\pi(x^2 - 2x + 4)}. \quad (19)$$

Функция ψ_{2s} записывается с учетом ее ортогональности к ψ_{1s} (r в единицах a_B). Магнитное упорядочение полностью ФМ при $r < R$ и НКАФ при $r > R$. Предполагается, что радиус $1/2$ $1s$ -состояния значительно меньше, чем радиус с полностью ФМ области R . По этой причине ψ_{1s} взята непосредственно в форме, соответствующей ФМ упорядочению, и не включает вариационного параметра. Но форма ψ_{2s} зависит от радиуса ФМ области через вариационный параметр x .

С помощью (16)–(19) энергия феррона может быть представлена в виде

$$E = E_{1s}^t + E_{2s}^k + E_{2s}^C + E_{2s}^F + E_{dd}^F + E_{2s}^{CAF}, \quad (20)$$

где $E_{1s}^t = -4 - u$ есть полная энергия $1s$ -электрона, E_{2s}^k — кинетическая энергия $2s$ -электрона,

$$E_{2s}^k = \frac{x^2(7x^2 - 2x + 4)}{3(x^2 - 2x + 4)}, \quad (21)$$

где E_{2s}^C — энергия кулоновского взаимодействия $2s$ -электрона с ионизованным донором и с $1s$ -электроном

$$E_{2s}^C = -\frac{x(3x^2 - 4x + 4)}{x^2 - 2x + 4} - \frac{x^5(10 + 3x)}{(x^2 - 2x + 4)(x^3 + 6x^2 + 12x + 8)}. \quad (22)$$

Далее E_{2s}^F — это энергия $2s$ -электрона внутри ФМ области и E_{dd}^F — энергия создания этой области соответственно

$$E_{2s}^F = -4\pi K^2 u \int_0^R r^2 (1 - yr)^2 \exp(-2xr) dr, \quad (23)$$

$$E_{dd}^F = \frac{4\pi R^3 b^3 \nu}{3}. \quad (24)$$

Наконец, E_{2s}^{CAF} включает вклады от энергии $2s$ -электрона и от d -обменной энергии в области НКАФ упорядочения. Она вычисляется минимизацией по углам d -спинов тем же способом, что и в (6)–(8)

$$E_{2s}^{CAF} = -\frac{\pi u^2 K^4}{\nu b^3} \int_R^\infty r^2 (1 - yr)^4 \exp(-4xr). \quad (25)$$

Зотя интегралы (23), (25) легко вычисляются точно, они содержат слишком много членов и потому не выписываются в явном виде.

Радиус ФМ области определяется из уравнения, в котором учитывается эффективное поле, создаваемое $1s$ -электроном и действующее на d -спины,

$$R = \frac{1}{2x} \ln \left\{ \frac{K^2(1 - yR)^2 u}{2\nu b^3 [1 - 4u \exp(-4R)/(\pi \nu b)^3]} \right\}. \quad (26)$$

При численных расчетах сначала из (26) был найден радиус R как функция x , а затем энергия (20)–(25) минимизировалась по x . Например, для $u = 5$, $\nu = 0.02$ и $b = 1$ получается $R(x) \cong 1.75 - 0.3x$, оптимальная энергия равна -10.908 при $x = 1.52$, $R = 1.254$. Для ФМ упорядочения энергия значительно ниже. Используя энергию атома He в $(1s)(2s)$ состоянии, приведенную в [6], для энергии в $(1s)(2s)$ состоянии получается величина -14.35 . Таким образом, в ФМ кристалле энергия двухэлектронного донора на $3.442E_B$ ниже, чем в АФ кристалле.

4. Энергия ферромагнитного примесного металла

Дальнейшее исследование делокализации электронов доноров будет проведено сравнением энергий отдельных неионизованных доноров и ФМ металла, образованного из ионизованных доноров. Вообще говоря, при некоторых концентрациях доноров энергия смешанного ФМ–АФ состояния еще ниже, чем энергия чисто ФМ состояния. В обоих случаях необходимо рассчитать энергию ФМ примесного металла. Для этого необходимо выйти за пределы модели желе и рассчитать энергию такого ФМ–АФ состояния, принимая во внимание, что ионизованные доноры образуют совокупность точечных зарядов.

Прежде всего будет найдено выражение для энергии донорного металла в ФМ кристалле с электронами проводимости, полностью поляризованными по спину. Согласно [6], в расчете на электрон оно дается выражением

$$E_{dm} = E_0 + \frac{3(6\pi^2 n)^{2/3}}{10m} + E_{ex}(n), \quad (27)$$

где E_0 — энергия дна зоны проводимости, E_{ex} — энергия обмена между электронами проводимости. При полной спиновой поляризации электронов она может быть легко получена обобщением соответствующего выражения Блоха для полностью деполяризованного электронного газа, приведенного, например, в [6]

$$E_{ex}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6n}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (28)$$

Для расчета энергии E_0 используется процедура Вигнера–Зейтца (см., например, [7]). Каждый ионизованный донор окружается сферой радиуса

$$L = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}.$$

Внутри каждой сферы Вигнера–Зейтца электронная волновая функция ϕ , соответствующая $k = 0$, удовлетворяет волновому уравнению

$$\left(-\frac{\Delta}{2m} - \frac{e^2}{\epsilon r} - E_0 \right) \phi(r) = 0 \quad (29)$$

с граничным условием

$$\frac{d\phi}{dr}(L) = 0. \quad (30)$$

Как известно из теории сил сцепления в металлах, волновая функция ϕ почти постоянна при граничном условии (30). Задача решается с использованием вариационной процедуры. Внутри ячейки пробная волновая

функция выбирается в виде

$$\phi(r) = K \left[1 + y \left(\frac{r^2}{2L^2} - \frac{r}{L} \right) \right], \quad (31)$$

где K — нормализационная константа, y — вариационный параметр. Получается, что для относительных концентраций доноров, лежащих в интервале между 0.001 и 0.01, энергия отличается от найденной для $\phi = \text{const}$ менее, чем на 1%. Поэтому можно получить

$$E_{\text{ex}} = -3 \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} E_B. \quad (32)$$

Теперь обобщим (27), (28), (32) на случай ФМ–АФ состояния, когда число электронов n_e в ФМ части кристалла превышает число электронов n_d . Тогда без учета кулоновской энергии, согласно (28), (32), энергия (27) в E_B единицах принимает вид

$$E_{\text{coh}} = \frac{3}{5} (6\pi^2 \zeta_e)^{2/3} b^2 - (36\pi \zeta_d)^{1/3} b - \frac{3}{2} \left(\frac{6\zeta_e}{\pi} \right)^{1/3} b, \quad (33)$$

где $\zeta_e = n_e a^3$, $\zeta_d = n_d a^3$, $b = a_B/a$, a постоянная решетки.

5. Энергия ферро-антиферромагнитного состояния

ФМ–АФ состояние было впервые предложено и исследовано в [3]. Была использована модель желе, что позволяет определить геометрию смешанного ФМ–АФ состояния. Но такой подход завышает энергию. Здесь рассмотрение такого состояния будет проведено более аккуратно с использованием результатов предыдущего раздела. Сначала будет обсужден случай однозарядных доноров.

Как и в [2,3], используется вариационный принцип. В качестве вариационного параметра выбрано отношение $x = V_A/V_F$ объемов антиферромагнитной и ферромагнитной частей кристалла. Если доминирует антиферромагнитная фаза ($x < 1$), ферромагнитная фаза состоит из геометрически тождественных капелек. В дополнение к (33), учитывая еще s – d -обменную энергию, кулоновскую энергию и электронную поверхностную энергию тем же образом, что и в [2,3], получаем полную энергию смешанного ФМ–АФ состояния

$$\begin{aligned} E_{m1} = & \frac{3[6\pi^2 \zeta(1+x)]^{2/3} b^2}{5} + \frac{9\beta}{16} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} (6\pi^2)^{2/3} \\ & \times \frac{[\zeta(1+x)]^{1/3} b^2}{R} + \frac{4\pi \zeta b R^2 f}{5} + \frac{\nu}{(1+x)\zeta} \\ & - \frac{4.836 \zeta^{1/3} b}{1+x} - \frac{1.477 \zeta^{1/3} b}{(1+x)^{2/3}} - u, \\ R(x) = & \left[\frac{45\beta [6\pi^2(1+x)]^{1/3} b}{128 f \zeta^{2/3}} \right], \quad (34) \end{aligned}$$

где $\beta = 1$ при $x > 1$ и $\beta = x$ при $x < 1$,

$$f(x) = 2x + 3 - 3(1+x)^{2/3}, \quad (x > 1),$$

$$f(x) = 2 + 3x - 3x^{1/3}(1+x)^{2/3}, \quad (x < 1).$$

Здесь использованы обозначения из (6), а также тот факт, что объем ФМ фазы составляет $1/(1+x)$ полного объема. Он подразумевает, что относительная плотность доноров в ФМ фазе ζ_e превышает среднюю плотность $\zeta = n a^3$ в $(1+x)$ раз.

Минимизация полной энергии (34) по x приводит к оптимальному значению энергии и к условиям существования смешанного ФМ–АФ состояния. Можно рассматривать равенство оптимизированной энергии (34) и энергий отдельных локализованных ферронов (14) или (20) как условие перехода из изолирующего состояния в частично или полностью высокопроводящее состояние. Под частично высокопроводящим состоянием подразумевается состояние с $x > 1$, когда основная часть кристалла изолирующая АФ, но внутри нее имеются высокопроводящие ФМ капли. Поскольку электроны заперты внутри этих капель, кристалл в целом является изолятором, несмотря на то что он имеет локальные высокопроводящие области. Полностью высокопроводящее состояние соответствует или смешанному ФМ–АФ состоянию с $x < 1$, когда основная часть кристалла является высокопроводящей, или полностью ФМ состоянию.

Теперь будут представлены некоторые результаты численных расчетов для одноэлектронных доноров. Как следует из них, при реалистических значениях параметров ($U \propto 0.1$ – 0.5 , $E_B \propto 0.05$ – 0.1 eV, $z|I|S^2 \propto 0.0001$ – 0.1 eV) возможны только переходы в ФМ состояние. Например, если взять $u = 5$, $b = 1$, энергии локализованных ферронов и металла становятся равными в полностью ФМ состоянии при ν между 0.001 и 0.1. Если $\nu = 0.001$, кристалл становится ФМ при $\zeta_F = 0.0012$ ($E_{m1} = -4.735$), и энергии сравниваются при $\zeta_T = 0.007$ ($E_{m1} = -5.731$), что соответствует $n_T^{1/3} a_B = 0.199$. Если $\nu = 0.01$, кристалл становится ФМ при $\zeta_F = 0.006$ ($E_{m1} = -4.179$), и энергии сравниваются при $\zeta_T = 0.013$ ($E_{m1} = -5.211$), что соответствует $n_T^{1/3} a_B = 0.229$. Если $\nu = 0.1$, кристалл становится ФМ при $\zeta_F = 0.03$ ($E_{m1} = -2.748$), и энергии сравниваются при $\zeta_T = 0.045$ ($E_{m1} = -3.87$), что соответствует $n_T^{1/3} a_B = 0.359$.

Следует указать, что, если число неионизованных доноров достаточно велико, кристалл нельзя назвать АФ, так как основная часть кристалла обнаруживает ближний ФМ порядок (области вокруг доноров). Переход в ФМ состояние означает замену ближнего ФМ порядка дальним. В слабых магнитных полях, вызывающих параллельную ориентацию локальных моментов всех неионизованных доноров, переход в высокопроводящее состояние сопровождается резким возрастанием магнетизации. Например, при $\nu = 0.1$ магнетизация удваивается, а при $\nu = 10.01$ увеличивается в 1.5 раза.

Строго говоря, можно найти значения параметров, для которых используемый здесь критерий указывал бы прямо на переход в смешанное ферро-антиферромагнитное состояние, например, при $u = 15$, $b = 3.5$, $\nu = 0.01$ или же для $u = 20$, $b = 1$, $\nu = 1$. В последнем случае переход должен происходить в состояние с $x = 0$ и $\zeta_T = 0.13$. Но такие параметры нетипичны для систем с одноэлектронными донорами.

Теперь будет рассмотрено смешанное ФМ–АФ состояние кристалла с двухзарядными донорами. Предполагаются делокализованными только $2s$ -электроны, так как радиус их орбиты намного превышает радиус $1s$ -орбиты. В результате внутри антиферромагнитной фазы ионизованные доноры типа He^+ образуют вокруг себя ферромагнитные области, окруженные областями неколлинеарного антиферромагнитного упорядочения. Используя $1s$ -волновые функции в виде (5) и гамильтониан (1), можно получить следующее выражение для энергии E_{1s} :

$$E_{1s} = 2 \left(\frac{x^2}{2} - 2x \right) + \frac{cr^3}{3} + \frac{c}{4x^3} \left(3r^2x^2 + \frac{7rx}{2} + \frac{15}{8} \right) - u, \quad (35)$$

где радиус ФМ области r дается (13), а момент феррона — равенством (15). Для $u = 5$, $b = 1$ из (35) получается: $E_{1s} = -8.46$, $x = 2.193$ и $M/S = 18.46$.

Энергия E_{1s} превышает энергию (-9) ионизованного донора в ФМ фазе на величину $L = 0.54$. Это обстоятельство легко учесть, добавив член $L(1+x)$ к энергии ФМ–АФ состояния (34). Тогда получается, что энергии локализованных ферронов и ФМ–АФ состояния становятся равными при относительной концентрации носителей заряда $\zeta = 0.0045$. Соответствующее значение x равно 2.12, что соответствует изолирующему ФМ–АФ состоянию с ФМ каплями внутри АФ матрицы. При концентрации перехода каждая капля заключает в себе пять электронов, что оправдывает принятый здесь многоэлектронный переход. Еще лучше выполняются условия многоэлектронного подхода при концентрации протекания, равной 0.006, когда каждая капля содержит 11 электронов.

Можно найти наборы параметров, при которых переход происходит непосредственно в высокопроводящее смешанное состояние или даже в ФМ состояние. Но в последнем случае такие параметры нетипичны для рассматриваемых систем. Следовательно, для типичных параметров переход изолятор–металл в системе одноэлектронных доноров происходит в ФМ состояние, а такой переход в системе двухэлектронных доноров происходит в смешанное ФМ–АФ состояние.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967); ЖЭТФ **54**, 228 (1968).
- [2] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [3] Э.Л. Нагаев. Письма в ЖЭТФ **16**, 558 (1972); В.А. Кашин, Э.Л. Нагаев. ЖЭТФ **66**, 2105 (1974).
- [4] Y. Shapira, S. Foner, N. Oliveira, jr. Phys. Rev. **B10**, 4765 (1974).
- [5] Э.Л. Нагаев. ЖЭТФ **57**, 1274 (1969); ФТТ **14**, 773 (1974).
- [6] П. Гомбаш. Проблема многих частиц в квантовой механике. ИЛ, М. (1953).
- [7] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967).