

УДК 537.311.33; 532.782

© 1992

ФЕРРОНЫ И ГИГАНТСКИЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА В АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Э. Л. Нагаев

Развита теория ферронов на замкнутых антиферромагнитных поверхностях (поверхности пор в негидрогенизированном α -Si, малые частицы с антиферромагнитным поверхностным упорядочением и т. д.). Как в ферронных, так и в магнитно-однородных состояниях системы должен наблюдаться гигантский эффект Зеемана.

Проводимое ниже рассмотрение посвящено магнитным автолокализованным состояниям носителей тока на замкнутых антиферромагнитных поверхностях. Оно, например, относится к поверхности малых полупроводниковых частиц или к малым немагнитным частицам, покрытым монослоем адатомов с неспаренными внешними электронами, между которыми существует латеральное антиферромагнитное взаимодействие. Но основное внимание будет уделено таким состояниям в полупроводниковых аморфных материалах типа кремния или германия.

На возможность магнитных автолокализованных состояний в негидрогенизированных α -Si и α -Ge было указано ранее в [1, 2]. Их существование связано с наличием в материале микрообластей, в которых атомы Si или Ge обладают отличными от нуля магнитными моментами и между ними существует обменное взаимодействие, хотя и гораздо более слабое, чем при установлении химической связи. Согласно [3], 2/3 из полного числа атомов с болтающимися связями входит в такие микрообласти. Из них наиболее распространены поверхности микропор, неизбежно имеющиеся в материале, так как они понижают напряжения в аморфной сетке атомов.

Поскольку ближайшие соседи атомов на поверхности поры по нормали к ней отсутствуют, одна из связей у такого атома болтающаяся, т. е. каждый такой атом имеет спин, равный электронному. Хотя орбиты неспаренных электронов у поверхностных атомов перекрываются друг с другом довольно слабо, тем не менее латеральный обмен между ними существует. Этого достаточно для установления ближнего магнитного порядка в комплексах (дальний порядок для систем конечных размеров смысла не имеет). Судя по имеющимся экспериментальным данным, ферромагнитный порядок на поверхности пор не реализуется, т. е. упорядочение там должно быть антиферромагнитным.

Комплексы болтающихся связей типа обсужденных могут захватывать носители тока, в результате чего меняется характер магнитного упорядочения таких комплексов. Если комплекс достаточно велик, то носитель тока может оказаться локализованным в какой-то его части, где и происходит изменение магнитного упорядочения. О таком состоянии носителя тока можно говорить как о магнитном автолокализованном.

В антиферромагнетиках возможны два типа автолокализованных состояний. В состояниях первого из них (магнитные струны или квазиосцилляторы) носитель осциллирует относительно некоторого положения равновесия [2, 4]. Когда он от

него удаляется, то вдоль траектории его движения устанавливается антифазное антиферромагнитное упорядочение, повышающее магнитную энергию системы. При обратном его движении по этой траектории восстанавливается регулярное антиферромагнитное упорядочение и сила, притягивающая носитель к положению равновесия, уменьшается. Такое состояние не обладает избыточным магнитным моментом $[^2, ^4]$.

В состояниях второго типа (ферроны $[^5]$) носитель создает ферромагнитную микрообласть, являющуюся для него потенциальной ямой, и автолокализуется в ней. В ферронном состоянии носитель тока обладает гигантским магнитным моментом. Как указывалось в $[^1, ^2]$, объяснить аномальные зависимости свойств a -Si и a -Ge от магнитного поля можно, допустив, что электроны или дырки, захваченные порами, находятся в ферронных состояниях. Поэтому вопрос, что именно — феррон или струна — может осуществляться на порах в аморфных материалах, весьма существен для адекватной интерпретации их свойств.

К сожалению, в $[^1, ^2]$ не удалось однозначно доказать, что в отсутствие магнитного поля феррон может быть энергетически выгоднее струны. Это было связано с тем, что в $[^1, ^2]$ использовался гамильтониан типа Хаббарда и считалось, что для рассматриваемой задачи всегда адекватен его стандартный однозонный вариант. Это обосновывалось следующими соображениями. Каждый атом на поверхности поры имеет по одной s — p -гибридизированной орбите, направленной по нормали к поверхности, электрон которой осуществляет латеральный обмен с соседями. Если пора захватила электрон, это означает появление на одном из атомов второго электрона, который должен находиться в том же орбитальном состоянии, что и первый, но с противоположным спином. Естественно, дополнительный электрон может переходить с атома на атом, занимая на новом атоме орбитальное состояние того же типа, что и на старом. Дырка же на поре соответствует пустому атому, и ее перемещение происходит путем электронных переходов по тем же гибридизированным s — p -орбитам.

Математически и лишний электрон, и дырка в модели Хаббарда описываются одинаково. Проведенный в $[^1, ^2]$ анализ показал, что в такой модели, если магнитное поле отсутствует, параметрически струна должна быть энергетически выгоднее феррона. Если отсчитывать энергию каждой из этих квазичастиц от их энергий при интеграле межатомного обмена J , равном нулю, то отношение энергий струны и феррона должно быть порядка $(J/B)^{1/6}$, где B — блоховский интеграл $[^2]$. Хотя, безусловно, должно выполняться сильное неравенство $J/B \ll 1$, но малая степень очень малого параметра мала лишь при $J/B \rightarrow 0$. Это и означает параметрическую малость энергии струны по сравнению с энергией феррона. Однако при реальных значениях параметров J и B величина $(J/B)^{1/6}$ практически порядка единицы. Поэтому в принципе при благоприятных численных коэффициентах, если J/B не слишком мало, феррон может оказаться энергетически выгоднее струны. Но, к сожалению, точность, с которой вычислены коэффициенты в $[^2]$, недостаточна для однозначного решения этого вопроса. Можно лишь утверждать, что феррон энергетически выгоднее струны в достаточно сильном магнитном поле.

Между тем утверждение, что наиболее энергетически выгодно помещение на атоме второго электрона в то же самое орбитальное состояние, что и первый электрон, с гарантией верно только для отдельного атома. В системе же атомов условие, что энергия E_2 наименьшего незаполненного орбитального состояния 2 превышает энергию E_1 высшего заполненного состояния 1, еще недостаточно для того, чтобы дополнительный электрон находился на том же атомном уровне 1, что и собственный электрон атома. Действительно, при движении электрона по системе атомов вследствие расширения доступного ему пространства минимальная энергия электрона в соответствии с принципом неопределенности понижается. В соответствии с теорией квантовохимического резонанса величина этого понижения должна быть порядка блоховского интеграла. Предельно сильное

понижение электронной энергии достигается в бесконечно большом ансамбле атомов: в кристалле минимальная энергия электрона понижается на $z|B|$ по сравнению с отдельным атомом (z — число ближайших соседей).

Если блоховский интеграл B_2 , соответствующий уровням 2, превышает по модулю соответствующую величину B_1 для уровней 1, то из сказанного следует, что с ростом размеров системы может происходить кроссовер: дополнительный электрон из состояния 1 может перейти в состояние 2, соответствующее более высокой орбитальной энергии. Если кроссовер произошел, то для описания такой системы пригодна $s-d$ -модель, где роль d -электронов играют «собственные» электроны атомов Si, а роль s -электрона — дополнительный электрон на поре. В этой модели струна возможна лишь при отрицательном знаке $s-d$ -обменного интеграла A , если он к тому же велик по сравнению с $z|B_2|$. Тогда задача сводится к уже рассмотренной в [1, 2]. В остальных же случаях струна вообще невозможна и может реализоваться только феррон [5].

Ниже в рамках $s-d$ -модели будет исследована специфика ферронной автолокализации носителя тока на поверхности поры, моделируемой поверхностью сферы радиуса R , на которой расположены локализованные d -спины величины $1/2$. Будет считаться также, что ширина энергетической зоны подвижного s -электрона $z|B_2|$ велика по сравнению с $s-d$ -обменным интегралом A . По аналогии с использованной в [5] вариационной процедурой принимается, что ферромагнитно упорядочены спины на части поверхности шара с угловыми координатами $0 < \theta < \theta_0$. Остальная часть поверхности антиферромагнитна. Значение угла θ_0 должно быть найдено из условия минимума полной энергии системы. Спин подвижного электрона параллелен моменту ферромагнитной области при $A > 0$ и антипараллелен ему при $A < 0$.

В соответствии со сказанным волновое уравнение для подвижного электрона имеет вид

$$\left\{ -\frac{1}{2mR^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + U(\theta) \right\} \psi = E_k \psi, \quad (h = 1), \quad (1)$$

где $U(\theta)$ равна 0 при $\theta < \theta_0$ и $|A|/4$ при $\theta > \theta_0$. Решением (1) при $\theta < \theta_0$ является шаровая функция индекса ν

$$\psi \approx P_\nu(\cos \theta). \quad (2)$$

Через этот индекс выражается и кинетическая энергия системы

$$E_k = (1/2mR^2) \nu(\nu + 1). \quad (3)$$

При $\theta > \theta_0$ решение дается выражением

$$\begin{aligned} \psi &\approx P_{\nu'}(\cos \theta), \\ \nu' &= -1/2 + [1/4 + \nu(\nu + 1) - mR^2 |A|/2]^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Очевидно, при

$$\frac{|A|}{4} - E_k > \frac{1}{8mR^2}$$

шаровая функция (4) сводится к функции конуса.

В принципе параметр ν должен быть определен из условия непрерывности логарифмических производных функций (2) и (4) при $\theta = \theta_0$. Однако применить это условие на практике затруднительно из-за недостаточной разработанности

математической теории шаровых функций произвольных индексов. Поэтому ниже расчет будет ограничен случаем, когда размер ферромагнитной области велик по сравнению с длиной затухания волновой функции в глубь антиферромагнитной области. В этом случае параметр ν может быть определен из условия

$$P_\nu(\cos \theta_0) = 0. \quad (5)$$

Пользуясь (5), можно написать явные выражения для ν как функции θ_0 в двух предельных случаях [6]

$$\nu \approx \left\{ 1, 2 \left[1 - \frac{1}{5} \sin^2 (\theta_0/2) \right] / \sin (\theta_0/2) \right\} - \frac{1}{2} \quad (6)$$

при $\theta_0 \ll 1$,

$$\nu \approx \{ 2 \ln [2/(\pi - \theta_0)] \}^{-1} \quad (7)$$

при $\pi - \theta_0 \ll 1$. Как видно из (3), (7), при полностью доступной для электрона поверхности ($\theta_0 = \pi$) кинетическая энергия электрона обращается в нуль, а не является величиной порядка $1/2mR^2$, как можно было бы ожидать из соображений размерности. Этот результат легко понять исходя из аналогии с замкнутой цепочкой: в ней является дозволённым значение волнового вектора $k = 0$, запрещенное при всех других граничных условиях, кроме периодических. Именно указанное обстоятельство и обуславливает специфику свойств ферронов на замкнутых поверхностях.

Установление ферромагнитного порядка на поверхности поры сопровождается повышением обменной энергии системы на величину $D = |J|z/4$ в расчете на атом. Соответственно полная энергия феррона дается выражением

$$E_f = (1/2mR^2) \nu (\nu + 1) - |A|/4 + D(R/a)^2 4\pi \sin^2 (\theta_0/2), \quad (8)$$

где a — межатомное расстояние, $|A| \gg D$ из-за слабости латерального обмена.

При минимизации ферронной энергии (8) по ν выражение (6) можно считать справедливым при всех $\theta_0 < \pi/2$, а выражение (7) — при всех $\theta_0 > \pi/2$. В законности такой интерполяции убеждает тот факт, что при $\theta_0 = \pi/2$ значения ν , даваемые этими двумя выражениями, отличаются друг от друга лишь на 15%. Тогда при $\theta_0 < \pi/2$ из (6), (8) получается

$$\begin{aligned} \theta_0 &= 2 \arcsin g^{1/4}, \\ g &= 8\pi m a^2 D (R/a)^4. \end{aligned} \quad (9)$$

Оптимальная энергия феррона с учетом (9) дается выражением

$$\tilde{E}_f = - |A|/2 + (2\pi D/ma^2)^{1/2}, \quad (10)$$

которое по условию существования феррона должно быть отрицательным. Поскольку в (10) не входит R , этот результат фактически соответствует полученному

в [7] для плоской неограниченной поверхности. На подтверждает характер зависимости ферронной энергии от параметров системы, установленный в [7].

При $\theta_0 > \pi/2$ получить решение в явном виде не удастся, но, пользуясь (7), (8), можно получить следующее трансцендентное уравнение для угла $\beta = \pi/2 - \theta_0/2$:

$$g = (1/2 \beta \sin 2\beta) \{ \ln^{-2}\beta - \ln^{-3}\beta \}. \quad (11)$$

Анализ этого уравнения показывает, что величина β является двузначной функцией параметра g . На той из ветвей, которая лежит выше, β убывает, а θ_0 возрастает с уменьшением g , т. е. она соответствует устойчивому решению. Однако по достижении параметром g значения 3.7, когда β становится равной 0.3, устойчивая ветвь $\beta(g)$ непрерывно переходит в неустойчивую, на которой β убывает с ростом g . Эта неустойчивая ветвь разделяет верхнюю устойчивую ветвь и нижнюю устойчивую ветвь $\beta = 0$, соответствующую полному ферромагнитному упорядочению поверхности.

Из сказанного следует, что состояния, при которых лишь небольшая часть замкнутой поверхности антиферромагнитна, являются абсолютно неустойчивыми. При уменьшении параметра g должен происходить фазовый переход первого рода из состояния, в котором ферромагнитна лишь часть поверхности поры, в состояние, в котором вся поверхность ферромагнитна. Такой разрыв в величине намагниченности как функции параметров системы специфичен для замкнутых поверхностей и ранее известен не был.

Реально описанный фазовый переход возможен только в достаточно малых системах. Чтобы убедиться в этом, следует рассчитать энергию электрона на поре, когда он не автолокализован, не накладывая условия, что упорядочение спинов на ней чисто ферромагнитное. Но его нельзя считать и чисто антиферромагнитным, так как электрон стремится вызвать появление у поры ферромагнитного момента. Можно допустить, что минимум энергии достигается при промежуточном упорядочении между ними, каковым является неколлинеарное антиферромагнитное. При нем угол φ между спинами соседних атомов отличен от π , т. е. каждый атом вносит в полный момент системы вклад, равный $(1/2) \cos(\varphi/2)$. В первом приближении по $A/z|B_2|$ полная энергия системы в этом случае равна

$$E_{\text{CO}} = -\frac{|A|}{4} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) - \frac{zJ}{8} N \cos \varphi, \quad (12)$$

$$N = 4\pi (R/a)^2.$$

Минимизация энергии (12) по углу φ дает ее значение

$$\tilde{E}_{\text{CO}} = -A^2/16|J|zN, \quad \cos(\varphi/2) = |A|/2|J|zN. \quad (13)$$

Как следует из (12), (13), ферромагнитное упорядочение с $\varphi = 0$ энергетически выгоднее скошенного двухподрешеточного с $\varphi \neq 0$ лишь при $|A| > 2|J|zN$ и только в этих условиях возможен рассмотренный выше фазовый переход первого рода. Если же неравенство противоположное, то с ростом параметра g тоже должен происходить фазовый переход первого рода с делокализацией носителя тока, но не в ферромагнитное, а в неколлинеарное антиферромагнитное состояние (13). Скачок намагниченности в этом случае оказывается меньше.

Следует подчеркнуть, что магнитно-однородное состояние (13), невозможное в модели Хаббарда [1, 2], должно заведомо реализоваться и в другой области параметров системы, когда феррон невозможен вообще, например, при больших энергиях межатомного обмена $D \sim J$. Условие существования феррона состоит в очевидном неравенстве

$$\tilde{E}_f < \tilde{E}_{\text{CO}}. \quad (14)$$

Так как \tilde{E}_{CO} (13) понижается с уменьшением R , а \tilde{E}_f (8)–(10) при $\theta < \pi/2$ от R не зависит, условие (14) тем труднее выполнить, чем меньше радиус поры.

Наличие у поры большого магнитного момента как в ферронном, так и в магнитно-однородном состоянии приводит к аномально сильной зависимости энергии электрона, захваченного порой, от магнитного поля. В слабых полях $H \ll |J|z$ эта зависимость линейная

$$\delta E(H) = -CH/2 \quad (15)$$

(поле H в энергетических единицах). Зеемановский сдвиг уровня превосходит стандартную его величину в C раз, т. е. действительно является гигантским. В ферронном состоянии величина C , согласно (8), равна

$$C = 4\pi (R/a)^2 \sin^2(\theta_0/2), \quad (16)$$

причем это выражение остается справедливым и при полном ферромагнитном упорядочении поры, когда $C = N$. Если же состояние магнитно-однородное, то согласно (13), константа C дается выражением

$$C = |A/2Jz| \gg 1. \quad (17)$$

В сильных полях зависимость электронной энергии от поля существенно нелинейная. Если электрон на поре находится в делокализованном состоянии, то его энергия есть

$$\tilde{E}_{\text{CO}}(H) = -(|A| + 2H)^2/16 |J|zN$$

и ее зависимость от поля становится снова линейной лишь после достижения полем значения, при котором намагниченность становится полной

$$H_f = z|J|N - |A|/2. \quad (18)$$

Но величина C при $H > H_f$ равна N вместо (17).

Если же система при $H = 0$ находится в ферронном состоянии, то в магнитном поле происходит ренормировка параметров системы

$$\begin{aligned} A &\rightarrow A [1 - H/z|J|], \\ D &\rightarrow D [1 - (H/zJ)^2]. \end{aligned} \quad (19)$$

Согласно (19), (8) и (9), в магнитном поле одновременно уменьшается глубина потенциальной ямы и увеличиваются ее линейные размеры. Поэтому еще до

достижения полем значения H_f (18) должен происходить переход системы в магнитно-однородное состояние. Если такой переход происходит при $\theta_0 < \pi/2$, то он второго рода; если же при $\theta_0 > \pi/2$, то первого рода.

Именно описанным выше гигантским эффектом Зеемана и можно объяснить сильную зависимость свойств негидрогенизированного аморфного кремния или германия от магнитного поля, экспериментальные данные по которой собраны в [1, 2].

Список литературы

- [1] Nagaev E. L. // Phys. Lett. A. 1991. V. 155. N 2. P. 197—199.
- [2] Нагаев Э. Л. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 3 (9). С. 961—971.
- [3] Bramz H., Silver M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 12. P. 7420—7430.
- [4] Булаевский Л. Н., Нагаев Э. Л., Хомский Д. И. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. № 6. С. 1562—1572.
- [5] Нагаев Э. Л. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 5. С. 1269—1279.
- [6] Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1962. 1099 с.
- [7] Нагаев Э. Л., Подельщиков А. И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 4. С. 859—869.

НПО «Квант»
Москва

Поступило в Редакцию
6 февраля 1992 г.