

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАГНИТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. Хебер

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
СЕКЦИЯ ФИЗИКИ, ДРЕЗДЕН, ГДР

А Н Н О Т А Ц И Я

Рассматриваются физические особенности магнитных полупроводников, не нашедшие еще полного своего объяснения. Обсуждаются некоторые характерные проблемы некристаллических твердых тел, в частности переход от металла к полупроводнику в халькогенидных стеклах. Отмечается очень поучительное и интересное свойство одно- и двумерных магнитных моделей особенно в отношении их магнитных фазовых переходов.

В заключение говорится о некоторых особых проблемах тонких пленок.

A B S T R A C T

Physical peculiarities of magnetic semiconductors which have not yet been completely explained are considered. Some characteristic problems of noncrystalline solids, in particular transition from a metal to a semiconductor in chalcogenide glass, are discussed. A very instructive and interesting property of one- and two-dimensional magnetic models, especially in the relation to their magnetic phase transitions is noted.

In conclusion, some special problems of thin films are mentioned.

1. МАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

В последнее время в основных и прикладных исследованиях в области магнетизма твердых тел все большее внимание привлекают те системы, которые обнаруживают сильную взаимосвязь между магнитными, электрическими и оптическими свойствами. В таких системах возникают совсем новые физические явления, которые обусловлены именно этими взаимосвязями. Во многих случаях объяснение этих явлений отнюдь не просто и пока еще не может считаться полностью удовлетворительным. Тем не менее некоторые явления уже используются в технике, а другие начнут эксплуатироваться в ближайшем будущем.

К наиболее интересным веществам в этом отношении принадлежат так называемые магнитные полупроводники. Эти вещества по своим электрическим свойствам являются типичными полупроводниками и ниже определенной температуры становятся магнитоупорядоченными (ферромагнитными или антиферромагнитными). В качестве примера можно привести EuO , EuS , EuSe и т. д.; NiO , NiS и т. д.; Fe_3O_4 и т. д.; $\text{CdCrSe}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Непрерывно создаются и исследуются новые соединения.

В веществах подобного рода изменение магнитных свойств вызывает сильное изменение оптических свойств (например, вблизи точки Кюри, рис. 1); под воздействием магнитных полей сильно меняется электрическая проводимость (рис. 2); изменение электрических свойств может вызывать сильное изменение магнитных свойств (нарушение дальнего магнитного порядка при переходах от полупроводника к металлу и от диэлектрика к металлу, рис. 3* и 4).

Общую причину этих в какой-то мере очень аномальных явлений следует, естественно, искать в электронной структуре указанных веществ. До сих пор не существует единой, общепринятой теории для чрезвычайно обширного класса веществ этого рода. Су-

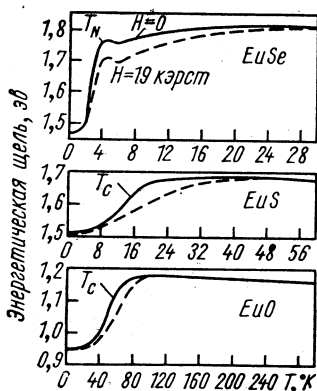


Рис. 1. Перемещение края поглощения EuO , EuS и EuSe с температурой в магнитных полях $H = 0$ и $H = 19$ кэрс.

* Рис. 1—3 приведены из работы [9]. — Прим. автора.

существует, однако, согласие в том, что простая одноэлектронная зонная модель неприменима. Необходима теория многих тел, поскольку большую роль играют междуэлектронные взаимодействия, которые проявляются в виде корреляционных эффектов. При этом очень важно построить простую модель. Одной из таких моделей

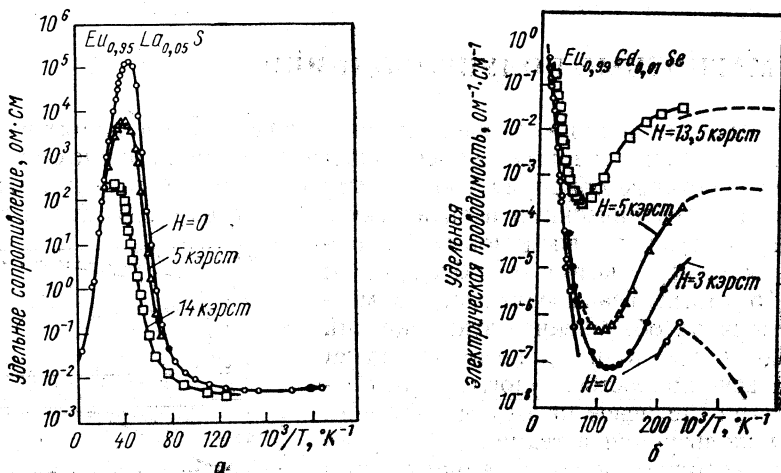


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления $\text{Eu}_{0.95}\text{La}_{0.055}\text{S}$ (а) и электрической проводимости $\text{Eu}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{Se}$ (б) в разных магнитных полях:

— образец I; ————— образец II.

является модель Мотта—Хаббарда [1], учитывающая корреляционные эффекты в сильно локализованных электронных системах. Она пригодна для описания процессов в узких энергетических зонах (как в NiO или V_2O_3 , например). В других моделях [2] существенное значение имеет взаимодействие между локализованными электронами (как носителями магнитных моментов) и электронами проводимости, число которых в полупроводнике мало и сильно зависит от температуры и концентрации примеси.

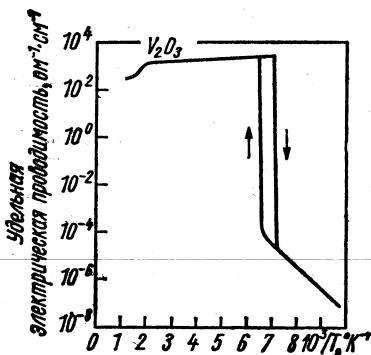


Рис. 3. Зависимость удельной электрической проводимости чистого V_2O_5 от температуры при давлении в 1 атм.

Большой интерес представляло бы экспериментальное определение изменений магнитных спектров в таких веществах в зависимости от напряженности электрического поля и температуры вблизи точки перехода от полупроводника к металлу (фазовый переход первого рода).

К настоящему времени для некоторых из магнитных полупроводников уже имеются результаты по упругому рассеянию нейтронов, однако данных по неупругому рассеянию пока нет.

Соответствующие эксперименты вблизи критической точки смогли бы внести ясность в пока еще спорный механизм переходов Мотта [4]. С общепринятой точки зрения переходы Мотта объясняются сужением и даже полным исчезновением энергетической щели между локализованными и проводящими состояниями при возрастании числа электронов проводимости [3]. Однако единой и совершенно безупречной теории, позволяющей определить зависимость ширины щели от числа электронов проводимости, пока нет.

Отметим еще, что доказать существование магнитного порядка ниже точки перехода Мотта тоже отнюдь не легко. Например, для V_2O_3 это удалось сделать только в 1970 г. [4], хотя это вещество исследуется уже много лет, и вначале было распространено мнение, что никакого дальнего магнитного порядка в нем нет.

Следует ожидать, что среди полупроводников еще будет найдено много веществ, у которых обнаруживаются переходы от металла к полупроводнику и имеется дальний магнитный порядок. Характер же магнитного порядка или беспорядка чрезвычайно важен, поскольку он тесно связан с электрической проводимостью. Интересно отметить, что в принципе должны существовать такие вещества, у которых металлическое состояние обладает одним магнитным порядком, а состояние диэлектрика или полупроводника — другим или вовсе никаким.

В настоящее время, однако, автору еще неизвестны подобные системы.

2. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Другое, на наш взгляд, важное направление развития исследований идет от кристаллических твердых тел к некристаллическим. В последнее время привлекают к себе внимание очень ясно выраженные переходы от металла к полупроводнику в халькогенидных стеклах (например, As_2Se_3 и других [5]). Типичная вольт-амперная ха-

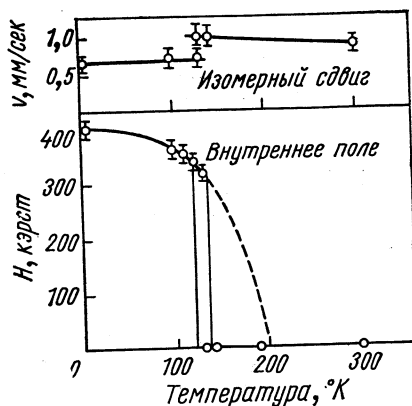


Рис. 4. Намагниченность подрешетки в фазе антиферромагнитного изолятора V_2O_3 : намагниченность исчезает мгновенно при температуре перехода от диэлектрика к металлу (см. рис. 3), хотя точка Нееля, очевидно, еще не достигнута. [3]

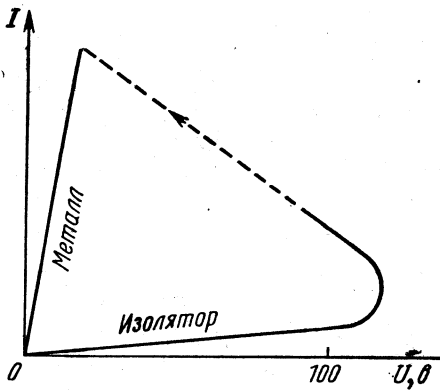


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика аморфного As—Te—Ga—Si [15] стр. 499).

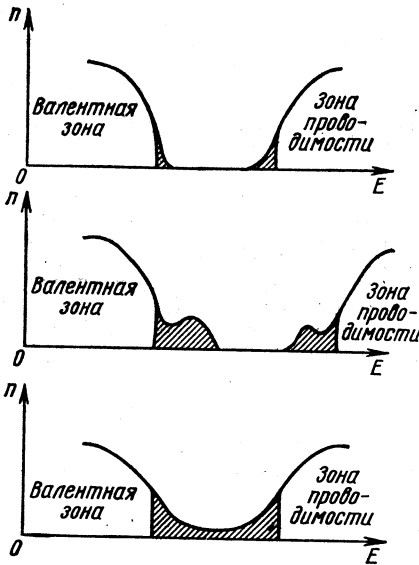


Рис. 6. Зависимость плотности состояний n от энергии E для трех типичных аморфных твердых тел (схема): области энергии с преимущественно локализованными состояниями [15] заштрихованы.

тоды рассеяния нейтронов. Тогда откроется обширное поле для экспериментальных и теоретических исследований веществ от неорганических до органических некристаллических твердых тел, стекол и жидкостей.

характеристика таких веществ изображена на рис. 5. В то время как у металлов переход от кристаллического состояния к некристаллическому не вызывает резких изменений большей части физических свойств, у полупроводников изменение упорядоченности влияет на физические свойства чрезвычайно сильно. Причина, очевидно, заключается в следующем: при переходе от кристаллического состояния к некристаллическому изменяется плотность уровней электронов на границах зон и появляются локализованные уровни в запрещенных зонах (рис. 6).

Свойства металла характеризуются энергией Ферми E_F , которая лежит внутри зоны проводимости вдали от ее границы. Поэтому свойства металла меняются мало, свойства же полупроводников — сильно. Этим объясняется, почему аморфные металлы по своим физическим свойствам (например, электрическим и магнитным) очень похожи на кристаллические. Что же касается аморфных магнитных полупроводников, то у них следует ожидать интересные новые свойства.

Насколько мне известно, подобные вещества пока еще не обнаружены, однако никакого закона природы, запрещающего их существование, нет, и автор уверен, что в будущем они могут быть получены и исследованы, причем большую помощь в этом деле могут оказать мето-

3. МОДЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Как известно, большая часть реальных систем слишком сложна и не поддается точному теоретическому описанию, поэтому приходится прибегать к более или менее грубым приближениям. Были созданы модели, которые позволяют получить точные решения. Примером может служить модель Изинга, для которой в случае одного и двух измерений имеется строгое решение. В связи с этим представляют большой интерес полученные недавно магнитные вещества, которые довольно хорошо удовлетворяют основным предположениям модели Изинга (например, [6]). Эти предположения, как известно, состоят в следующем: 1) спины локализованы в узлах решетки и могут принимать только два противоположных направления; 2) обменное взаимодействие существует только между ближайшими соседями (при более дальнедействующем обмене строгое решения для системы нет).

В отдельных случаях обменное взаимодействие предполагается только между соседними спинами вдоль одной линии (одномерный ферро- или антиферромагнетик) или в одной плоскости (двумерный ферро- или антиферромагнетик).

При наличии сильной магнитной анизотропии, когда внутренние магнитные поля сильно анизотропны вследствие кристаллической структуры, первое условие выполняется достаточно хорошо. В этом случае, для того чтобы вывести спины из пространственного направления, заданного внутренними полями, требуется большая затрата энергии.

Второе условие, по-видимому, полностью не удовлетворяется никогда, но в непроводящих системах его можно часто считать более или менее выполненным. Как известно, дальность действия обмена можно установить экспериментально из дисперсионного отношения магнонов, если в разложении Тейлора энергии магнона E по волновому вектору k известно больше, чем только первое слагаемое. Это является одной из причин, почему в экспериментах по рассеянию нейтронов хотелось бы получить $E(k)$ для всей зоны Бриллюэна.

Рассмотрим одномерные и двумерные магнитные вещества, которые можно получить на практике химическими методами. Они состоят из магнитных ионов, расположенных вдоль линии или плоскости и окруженных немагнитными молекулярными группами, препятствующими обменному взаимодействию между различными линиями или плоскостями. Примером двумерного ферромагнетика Изинга является CoCl_2 , типичным примером двумерного ферромагнетика Гейзенберга — $\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$. Ферромагнетик CuCl_2 образует ферромагнитные плоскости, между которыми расположены немагнитные агрегаты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ [6]. В этом веществе можно CH_3 заменять еще на C_2H_5 , C_3H_7 и C_6H_{13} , последовательно увеличивая расстояние между ферромагнитными плоскостями и добиваясь тем самым все большей их изоляции друг от друга. Срав-

нение двумерных ферромагнетиков Изинга и Гейзенберга крайне интересно, потому что теория для обоих предсказывает совершенно разный характер фазового перехода. (Модель Изинга: резкий фазовый переход от дальнего к ближнему магнитному порядку; изотропная модель Гейзенберга: нерезкий фазовый переход; неизотропная модель Гейзенберга: резкий фазовый переход.) Примером одномерного антиферромагнетика Гейзенберга является $C_4(NH_3) \times SO_4 \cdot H_2O$ [6], одномерного ферромагнетика Изинга $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Основные теоретические предсказания относительно поведения всех этих и других аналогичных веществ вблизи критической точки, чувствительные к выбору модели, превосходно подтверждаются (критические показатели степеней, удельная теплоемкость, восприимчивость), точно так же подтверждаются и свойства при очень низких температурах. Насколько нам известно, эксперименты по рассеянию нейтронов на таких веществах, к сожалению, почти не проводились, вероятно, потому, что в нашем распоряжении еще нет достаточно больших образцов, которые давали бы нужные интенсивности рассеяния. В дальнейшем здесь непременно откроется очень интересная и плодотворная область для экспериментирования. Однако некоторые эксперименты можно назвать уже сейчас. Примером могут служить работы по рассеянию нейтронов на плоском антиферромагнетике Гейзенберга K_2NiF_4 [7], в котором очень отчетливо проявляются некоторые особенности двумерного фазового перехода, происходящего вследствие анизотропии обмена.

4. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Как в физике твердого тела в целом, так и в магнетизме твердых тел имеется явная тенденция к применению все более малогабаритных элементов во всевозможных схемах и приборах. Это является одной из причин большого внимания, уделяемого магнетизму тонких пленок. Конечно, изучение тонких пленок влечет за собой и новые проблемы: прежде всего возникает необходимость исследовать свойства поверхностей, ибо эти свойства часто являются решающими для свойств всей пленки в целом. Поэтому исследования поверхностей магнитных пленок в настоящее время особенно актуальны [8]. Локализованные магнитные состояния на внутренних и внешних поверхностях теоретически исследованы уже довольно основательно. С их помощью можно получить информацию о важных магнитных свойствах соответствующих поверхностей (анизотропии, степени пиннинга, обмена и т. д.). Экспериментальных исследований в этом направлении пока еще очень мало. Метод рассеяния нейтронов обладает большим недостатком, заключающимся в слишком малых интенсивностях рассеяния. Впрочем возможно, что скоро многослойные образцы и реакторы с большим потоком нейтронов позволят увеличить интенсивности рассеяния в достаточной мере. Кроме того, может оказаться полезным также и метод полного отражения холодных нейтронов, с помощью которого можно изучать

магнитные поверхностные состояния более точным анализом углового распределения отраженных нейтронов и энергетических потерь на магнитных поверхностях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N. F. *Phil. Mag.*, 1961, **6**, 287.
Mott N. F. *Phil. Mag.*, 1969, **20**, 1.
Hubbard J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1963, **276**, 238.
Hubbard J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1964, **281**, 401.
2. Adler D. *IBM J. Res. Develop.*, 1970, **14**, 261.
3. Doniach S. *Adv. Phys.*, 1969, **18**, 819.
4. Moon R. M. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, 883.
5. Fritzsche H. e. a. *J. non-crystalline solids*, 1970, **4**, 464—613.
6. Miedema A. R. *Intermag-Konferenz, Amsterdam, 1969 and Manchester—Solid — State — Konferenz, January, 1970*.
7. Birgenau R. J., Skalye J. jr., Shirane G. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, 1303.
8. Sparks M. J. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, 1018.
В том же томе имеются и дальнейшие статьи по той же проблеме. Кроме того, Goedsche F. *Phys. Stat Solidi*, 1970, **41**, 711.
9. *IBM J. Res. Develop.*, 1970, **14**, 305, 272, 252.