

УДК 539.2 : 530.145 : 538

© 1990

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. С ПЕРЕХОДНЫМИ ИОНАМИ

К. М. Голант, В. В. Тугушев, И. М. Юрин

Предложена зонная модель ферромагнитных хромхалькогенидных шпинелей, учитывающая как симметричные особенности системы, так и «многоэлектронный» характер $3d$ -зон хрома. Показано, что вычисленные на основе предложенной модели дисперсионные кривые электронного спектра хорошо согласуются с результатами гальваномагнитных и оптических экспериментов в CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 .

Магнитные полупроводники с $3d$ -ионами, ответственными за магнитное упорядочение, занимают «промежуточное» положение в смысле локализации d -оболочек. Значительная ковалентность химической связи в этих системах приводит к формированию электронных зон, хотя и сильно коррелированных, но тем не менее вполне сравнимых по ширине с «обычными» зонами в немагнитных полупроводниках. Наличие таких коррелированных электронных зон с ярко выраженной симметричной структурой в импульсном пространстве составляет главную особенность магнитных полупроводников с переходными ионами по сравнению с аналогичными магнетиками, содержащими ионы редкоземельных элементов, f -оболочки которых практически не гибридизируются (ряд особых ситуаций с $4f$ -ионами здесь не обсуждается).

«Двойственная» природа d -электронов (сильная одноцентровая корреляция и сильная гибридизация волновых функций на разных узлах) приводит к необходимости нетрадиционного описания генезиса электронного спектра магнитных полупроводников на основе переходных ионов.

Такая задача обнаруживает много общих черт с проблемой глубоких примесных состояний переходных ионов в обычных полупроводниках [1]. Наиболее принципиальное значение приобретает вопрос о роли d -оболочек в формировании блоховских состояний, ответственных за кинетические свойства носителей тока и определяющих поведение коэффициента оптического поглощения в окрестности фундаментального края, а также магнитооптические, фотомангнитные и другие свойства, чувствительные к особенностям зонной структуры. В то же время чисто «магнитный» аспект (температура фазового перехода, температурное поведение магнитной восприимчивости и т. п.), несомненно, достаточно хорошо улавливается в рамках обычной s - f модели [2].

Ниже на примере конкретных ферромагнитных соединений типа хромовых халькогенидных шпинелей (ХХШ) предлагается схема построения модели зонной структуры магнитных полупроводников, идейно близкая к развитой в серии работ [3] для примесей с незаполненной $3d$ -оболочкой в обычных полупроводниках. Эта схема базируется на концепции «псевдоиона», погруженного в матрицу основного вещества, причем собственные состояния псевдоиона строятся из сильно коррелированных $3d$ -орбиталей магнитного иона и ковалентно смешанных с ними блоховских

s- и *p*-подобных состояний немагнитных анионов и катионов в нужной симметричной комбинации.

Сама по себе необходимость учета эффектов гибридизации $3d$ - и ($s-p$)-состояний в ХХШ и недостаточность описания этих систем в рамках теории поля лигандов уже давно не ставятся под сомнение (см., например, [4]). В то же время при введении гибридизации многоэлектронных $3d$ -состояний хрома с $s-p$ -подобными блоховскими состояниями немагнитных ионов (главную роль при этом играют *p*-орбитали халькогена) важно не нарушить требования, связанные с симметрией кристаллической решетки ХХШ. Как было показано в работе [5], наивная схема [6] с не зависящими от импульса матричными элементами гибридизации в случае ХХШ является принципиально неверной вследствие симметричных особенностей формирования волновых функций в актуальных точках зоны Бриллюэна. В более поздних работах [7, 8] эти особенности также не были учтены.

Предложенные в [6-8] зонные схемы обладают серьезным недостатком: в них предполагается значительное (~ 1 эВ) обменное расщепление состояний у потолка валентной зоны (в точке Γ зоны Бриллюэна), что не может иметь место как по симметричным соображениям [3] (запрещена гибридизация этих состояний с *d*-состояниями хрома), так и вследствие того, что потолок валентной зоны формируется в основном $4p$ -состояниями немагнитного атома халькогена, обменный интеграл которого с $3d$ -состояниями атома хрома мал (важность последнего обстоятельства подчеркивалась в [2]).¹ Эксперимент однозначно подтверждает эту точку зрения, указывая на отсутствие значительных аномалий температурной зависимости электропроводности и магнетосопротивления образцов с проводимостью *p*-типа [9, 10].

Определенным достижением при описании сложного зонного спектра ферромагнитных ХХШ явились численные расчеты, выполненные для $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$ методом ЛКАО [11] и X_α -вариационным методом [12, 13]. Основным недостатком работ [11-13] является, как в них самих отмечается, неудовлетворительное описание многоэлектронных эффектов на $3d$ -оболочке хрома и как следствие отсутствие согласия с экспериментом. Поэтому эти работы дают лишь порядок величин характерных одноэлектронных энергий зонного спектра.

В настоящей работе предлагается модельная зонная схема ферромагнитных ХХШ, учитывающая как симметричные особенности системы, так и «многоэлектронность» $3d$ -зон хрома, которая в духе [3] сводится, с одной стороны, к правильному определению энергии одноэлектронного возбуждения $3d$ -состояний хрома как разности энергий соответствующих многоэлектронных конфигураций, а с другой — к зависимости матричных элементов гибридизации состояний ионов хрома и халькогена от степени магнитного порядка в кристалле. При ее построении мы будем опираться на результаты расчета энергий различных многоэлектронных конфигураций хрома, выполненного в [14, 15], на результаты расчетов японских авторов [11-13] при определении характерных параметров одноэлектронного спектра, таких как ширина различных зон, и, наконец, на данные оптических экспериментов [16, 17] при определении положения зон.

1. Некоторые симметричные особенности зонной структуры ХХШ — качественное рассмотрение

Согласно [11-13], имеются по крайней мере три группы близко расположенных зон, ответственных за низкоэнергетические одноэлектронные возбуждения. В формировании блока «широких» зон проводимости и валентных зон участвуют *s*- и *p*-орбитали хрома, немагнитного катиона и

¹ Гибридизация в других точках зоны Бриллюэна и в нижних валентных подзонах, вообще говоря, не мала.

халькогена. Чтобы качественно понять генезис той части электронного спектра, которая обусловлена этими «немагнитными» состояниями, рассмотрим модельный кристалл со структурой шпинели, в котором формально отсутствуют гибридизация с $3d$ -состояниями магнитного иона и спиновая поляризация зонных носителей (фактически речь идет о грубой имитации систем типа $CdIn_2S_4$, для которых имеется ряд псевдопотенциальных зонных расчетов [18]). Будем называть такую модель «прафазой», а говоря о ее кристаллической структуре (например, в отношении селенохромита кадмия $CdCr_2Se_4$) — употреблять для обозначения атомов в узлах настоящей решетки ту же терминологию, что и для их аналогов в «прафазе».

Итак, пространственная группа «прафазы» — несимморфная кубическая O_h^7 , имеются две неэквивалентные подрешетки катиона (Cd , Zn , Hg), восемь — аниона (Se , S) и четыре — хрома (рис. 1). В приближении сильной связи на s - и p -орбиталях учтем только интегралы перекрытия между ближайшими соседями в «своей» и «чужой» подрешетках, что эквивалентно

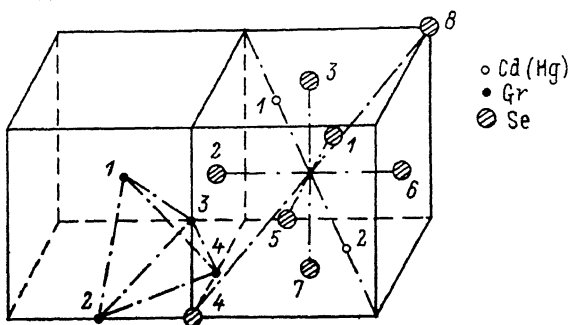


Рис. 1. Фрагмент ячейки XXIII.

рассмотрению первой и второй координационных сфер вокруг каждого узла; вычислим матричные элементы кристаллического потенциала в базисе функций

$$\psi_{\nu\tau k} = A_{\nu\tau} \sum \exp(ikR_m) \psi_{\nu}(r - R_m - a_{\tau}), \quad (1)$$

где $\nu = s, x, y, z$ — индексы орбиталей; τ — индекс подрешетки; a_{τ} — базисный вектор неэквивалентного узла в ячейке шпинели; $A_{\nu\tau}$ — нормировочный множитель. Эффективный гамильтониан «широких» зон в немагнитной «прафазе» запишем в виде

$$H_1 = \begin{pmatrix} H_{cc} & H_{cv} \\ H_{vc} & H_{vv} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Блок H_{cc} составлен из матричных элементов, вычисленных на s - p -орбиталях хрома и катиона (для конкретности будем говорить о Cr и Cd) которые формируют зоны проводимости в XXIII, а блок H_{vv} — из вычисленных на p -орбиталях халькогена (будем говорить о Se); блок H_{cv} описывает гибридизацию p -орбиталей с s - p -орбиталями Cd и Cr. Подробные выражения для этих матричных элементов выписаны в [5] и весьма громоздки, имея сложную зависимость от квазиимпульса k . Однако в окрестностях некоторых точек высокой симметрии в зоне Бриллюэна, представляющих наибольший интерес, в [5] удалось провести аналитическое рассмотрение, на важнейших результатах которого мы здесь остановимся.

Точка Γ ($k=0$) занимает особое положение, так как именно вблизи нее, согласно всем расчетам [11-13, 18], находятся вершина валентной зоны и дно широкой зоны проводимости. Группируя орбитали, построенные на волновых функциях (1), по неприводимым представлениям малой группы волнового вектора в точке Γ и выделяя затем, согласно [19], эквивалентные представления, можно получить схему расщепления уров-

ней (рис. 2, а, б). Согласно [5], состояния у дна нижней зоны проводимости преобразуются по представлению Γ_1 и формируются только s -орбиталями Cg и Cd . Состояния у потолка валентной зоны формируются только p -орбиталями халькогенов (Se), преобразуются по представлению Γ_{15} (спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось) и трехкратно вырождены.

Таким образом, в окрестности точки Γ для «прафазы» имеет место практически стандартная ситуация двукратно вырожденной (с учетом спина) зоны проводимости симметрии Γ_1 (Γ_{6c} в спинорном представлении) и валентной шестикратно вырожденной зоны симметрии Γ_{15} (расщепляющейся по спинорным представлениям Γ_8 и Γ_{6c} при включении спин-орбитального взаимодействия [19]).

Можно показать [5], что в используемом подходе в приближении сильной связи представления Γ_1 и Γ_{15} (или Γ_{6c} , $\Gamma_8 \times \Gamma_{6c}$ с учетом спин-орбитального взаимодействия на халькогене) действительно реализуют абсолютные экстремумы во всей зоне Бриллюэна для s - и p -подобных

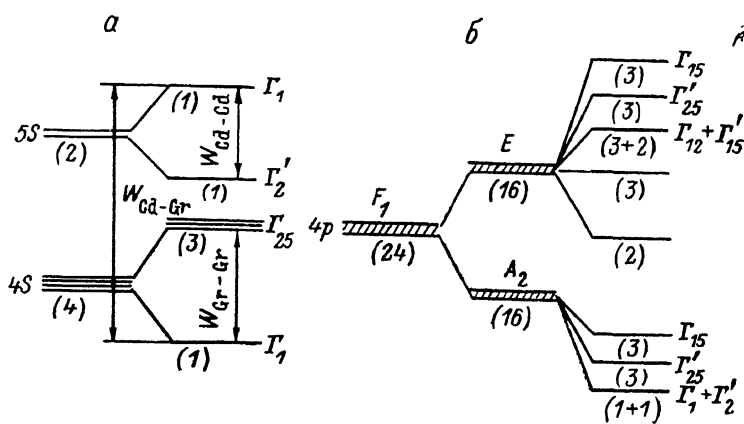


Рис. 2. Генезис спектра «широких» зон в Γ -точке: s (а)- и p -зоны (б).

состояний «прафазы». Это обстоятельство, как станет ясно чуть ниже, определяет важную специфику реального спектра XXIII, содержащего наряду с «широкими» одноэлектронными зонами ($s-p$)-состояний также «узкие» $p-d$ гибридные зоны.

Рассмотрим теперь $3d$ -состояния иона хрома, слабо перемешанные с блоховскими состояниями «прафазы». Ион хрома образует с шестью ближайшими ионами халькогена типичный октаэдрический комплекс, слабо искаженный тригональным полем второй и более далеких координационных сфер. В интересующую нас область одноэлектронных энергий, $\sim E_g$, попадают некоторые значения энергий одноэлектронных возбуждений иона хрома из основного состояния $Cr^{3+} - ^4A_{2g}$ ($S=3/2$) в возбужденное состояние $Cr^{2+} - ^3T_{1g}$ ($S=1$) — низкоспиновое или 5E_g ($S=2$) — высокоспиновое [14, 15]. Установлено, что наиболее низкоэнергетической и актуальной в смысле перемешивания с блоховскими состояниями является ветвь возбуждений $^4A_{2g} \rightarrow ^5E_g$, образованная электроном e_g -симметрии (переход из конфигурации $|t_{2g}^3\rangle$ в $|e_g^1 t_{2g}^2\rangle$ с выполнением правила Хунда). Будем считать, что затравочная энергия такого одноэлектронного возбуждения E_d нам известна из расчета по схеме лигандов. Ясно, что по симметричным соображениям [20] «одноузельное» перемешивание e_g -возбуждений с s -состояниями отсутствует. В то же время перемешивание с p -состояниями халькогенов в ближайшей координационной сфере имеет место и приводит к двум важным эффектам.

1. Смещает затравочный уровень E_d одноэлектронного возбуждения иона хрома до положения собственного уровня «псевдоиона», образованного гибридными сильно локализованными «истинными» e_g -состояниями:

d -оболочки магнитного иона и более рыхлыми состояниями той же локальной симметрии, скомбинированными из p -орбиталей халькогена.

2. Расщепляет пучок $p-d$ -состояний в зону с определенной дисперсией $E_{pd}(\mathbf{k})$. Схема расщепления в наиболее важных точках Γ и X представлена на рис. 3, а, б.

Ключевым является то обстоятельство, что среди представлений (Γ_{15} , Γ_{12} , Γ_{25}) в точке Γ нет ни одного перемешивающего состояния «узких» и «широких» зон. Более того, в окрестности точки Γ из-за равенства нулю матричного элемента дипольного перехода между состояниями симметрии Γ_1 и (Γ_{15} , Γ_{12} , Γ_{25}) в зоне проводимости такое перемешивание отсутствует в $k-p$ приближении.

До сих пор, однако, речь шла лишь о парамагнитной фазе. Ясно, что для «широких» зон «прафазы» в принципе можно воспользоваться $s-f$ обменной моделью и для ферромагнитной фазы непосредственно в E_{Γ_1} , $E_{\Gamma_{15}}$ ввести спиновое расщепление, описывающее подмагничивание бло-

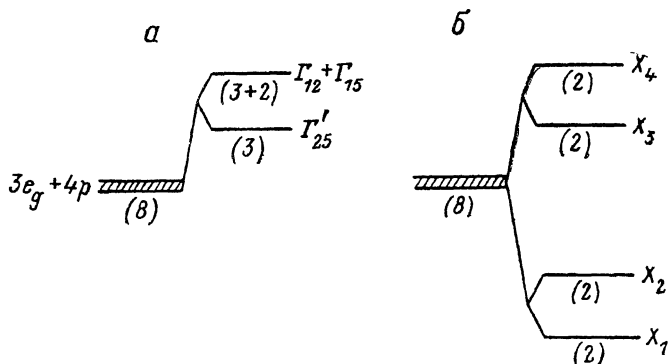


Рис. 3. Генезис спектра «узких» $p-d$ -зон в Γ (а)- и X -точке (б).

ховских носителей в среднем поле спинов $\langle S \rangle$, локализованных на внутренних слабо гибридинизированных t_{2g} -оболочках хрома. Но для сильно коррелированных $d-p$ -состояний, образующих «узкую» подзону, такой подход не годится.

2. Влияние магнитного порядка на формирование зонной структуры ферромагнитных ХХШ

В рамках $s-f$ модели деформация «широкой» зоны проводимости, формируемой в значительной степени $4s$ -состояниями хрома, под действием магнитного упорядочения была рассмотрена в ранних работах [21, 22]. Если выполнено условие применимости приближения среднего поля ($W \gg AS$, W — ширина зоны, AS — обменное расщепление состояний с различными спиновыми проекциями), то основной эффект сводится к обменному расщеплению зонных состояний и в схеме сильной связи учитывается просто введением зависимости одноузельной энергии $4s$ -орбитали хрома от спинового индекса

$$E_{sc}^{Cr} = E_s^{Cr} - A \langle S \rangle \sigma \quad (3)$$

(это эквивалентное движению спиновых подзон как целого в эффективном обменном поле AS), $\sigma = \pm 1/2$ — спиновой индекс, A — обменный интеграл.

Для сильно коррелированных «узких» e_g -подобных зон дело обстоит сложнее. Запишем гамильтониан s -, p - и e_g -электронов для системы «прафаза» + решетка псевдоионов в виде

$$H = H_0 + H_{pd} + H_{dd}, \quad (4)$$

где H_0 описывает зонные s - и p -электроны, H_{pd} — одночастичную $p-d$ гибридизацию, H_{dd} — многоэлектронные состояния. Гамильтониан H_{dd} , учитывающий сильные одноцентровые взаимодействия, выражается через операторы Хаббарда и имеет вид

$$H_{dd} = \sum_{ij} E_{ij} X_i^j, \quad (5)$$

где E_{ij} — энергия конфигурации $|f\rangle_i$ $3d$ -оболочки хрома; $X_i^j |f\rangle_i = |g\rangle_i$; i — номер атома Cr в элементарной ячейке.

Рассмотрим одноэлектронный спектр гамильтониана (4), усредненного по спиновым конфигурациям в подсистеме локализованных на узлах t_{2g} -электронов, формирующих локальные моменты на узлах хрома, ограничившись приближением среднего поля (в более строгом подходе следует усреднять не гамильтониан, а одночастичную функцию Грина). Для одноцентрового гамильтониана H_{dd} такое усреднение дает просто энергии многоэлектронных конфигураций E_f в приближении Хартри—Фока [14, 15]. Интереснее обстоит дело с гамильтонианом H_{pd}

$$H_{pd} = \sum_{ij} \sum_{k\sigma} \sum_{R_m} \sum_{R_l} W_0^{ij}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_l)) d_{i\sigma}^+(\mathbf{R}_m) a_{j\sigma}(\mathbf{R}_l) + \text{к. с.}, \quad (6)$$

где $W_0^{ij}(\mathbf{k})$ — матричный элемент $p-d$ гибридизации; « i », « j » — индексы подзон; \mathbf{k} — волновой вектор; $d_{i\sigma}^+(\mathbf{R}_m)$ — оператор рождения e_g -электрона в i -й подзоне; $a_{j\sigma}^+(\mathbf{R}_l)$ — оператор рождения p -электрона в j -й подзоне ($i=1 \div 8$, $j=1 \div 24$); \mathbf{R}_m , \mathbf{R}_l — узлы решетки, в которых расположены ионы хрома и халькогена соответственно.

Оператор рождения электрона в e_g -зоне, выраженный через операторы Хаббарда, имеет вид [2]

$$d_{i\sigma}^+(\mathbf{R}_m) = J_{1M\sigma}^1 X_{1i}^{M+\sigma, M}(\mathbf{R}_m) + J_{2M\sigma}^2 X_{2i}^{M+\sigma, M}(\mathbf{R}_m) + \dots, \\ J_{1M\sigma}^1 = \sqrt{(S+1+2M\sigma)/(2S+1)}, \quad J_{2M\sigma}^2 = \sqrt{(S-2M\sigma)/(2S+1)}, \quad (7)$$

где $X_{1i}^{M+\sigma, M}(\mathbf{R}_m)$ — оператор Хаббарда, переводящий основное высокоспиновое состояние ($S=3/2$) $|t_{2g}^3\rangle$ с проекцией M на ось намагниченности системы в высокоспиновое ($S'=2$) состояние $|e_g t_{2g}^3\rangle$ с проекцией $M+\sigma$ на ось намагниченности системы, а $X_{2i}^{M+\sigma, M}(\mathbf{R}_m)$ связывает состояния $|t_{2g}^3\rangle$ ($S=3/2$) и низкоспиновые ($S'=1$) состояния $|e_g t_{2g}^2\rangle$ [6-8].²

Используя (7), гамильтониан $p-d$ гибридизации (6) в приближении среднего поля можно привести к виду

$$H_{pd} = \sum_{ij} \sum_{k\sigma} W_0^{ij}(\mathbf{k}) [F_{1\sigma} D_{1i\sigma}^+(\mathbf{k}) + F_{2\sigma} D_{2i\sigma}^+(\mathbf{k})] a_{j\sigma}(\mathbf{k}) + \text{к. с.}, \\ D_{1i\sigma}^+(\mathbf{k}) = \sum_M X_{1i}^{M+\sigma, M}(\mathbf{k}), \quad F_{1\sigma} = \sum_M J_{1M\sigma}^1 \langle X^{MM} \rangle, \\ D_{2i\sigma}^+(\mathbf{k}) = \sum_M X_{2i}^{M+\sigma, M}(\mathbf{k}), \quad F_{2\sigma} = \sum_M J_{2M\sigma}^2 \langle X^{MM} \rangle, \quad (8)$$

где $\langle X^{MM} \rangle$ — среднее значение оператора Хаббарда, определяемого высокоспиновыми многоэлектронными термами $|t_{2g}^3\rangle$ с проекцией M на ось намагниченности системы.

Общепризнано, что в рассматриваемой системе низкоэнергетическим состоянием $|e_g t_{2g}^3\rangle$ хрома является высокоспиновая конфигурация ($S'=2$). Одночастичные возбуждения с переходом в высокоспиновую конфигурацию $|e_g t_{2g}^3\rangle$ лежат вблизи дна зоны проводимости. Из (8) следует, что

² В формуле (7) правая часть содержит ряд слагаемых $X_{ii}^{M+\sigma, M}$, отвечающих $\{n\}$ возможным переходам с изменением конфигурации на один e_g -электрон. Далее мы оставляем при расчете в качестве конечного только состояние $|t_{2g}^3 l_g\rangle$ иона Cr^{2+} , а начального — $|t_{2g}^3\rangle$ иона Cr^{3+} .

учет многоэлектронности e_g -зон приводит к перенормировке матричного элемента $p-d$ гибридизации, эффективное значение которого в приближении среднего поля, дается следующим выражением:

$$W_{\sigma}^{i,j}(\mathbf{k}) = W_0^{i,j}(\mathbf{k}) \Sigma u_M J_{M\sigma}^1 = W_0^{i,j}(\mathbf{k}) \sqrt{(S+1+2\langle S \rangle \sigma)/(2S+1)}, \quad (9)$$

где u_M — термодинамическая вероятность реализации состояния $|t_{2g}^3\rangle$ с проекцией M на ось намагниченности системы.

Одноузельная энергия возбуждений $\varepsilon_d(1,2)$ определяется как разность энергий основной и возбужденной многоэлектронных конфигураций [3]

$$\varepsilon_d(1,2) = E_{(1,2)} - E_0, \quad (10)$$

где E_0 , $E_{(1,2)}$ — энергии многоэлектронных термов $|t_{2g}^3\rangle$ и $|e_g t_{2g}^3\rangle$ (высоко- и низкоспиновых) соответственно. В дальнейших расчетах ограничимся учетом только низкоэнергетической конфигурации с энергией $E_d = \varepsilon_{d1}$. Более высокие по энергии d -резонансы, достоверной информацией о положении которых мы не располагаем, здесь не учитываются. Введение параметров E_d и $W_{\sigma}^{i,j}$ позволяет свести дальнейший расчет к обычной одноэлектронной схеме, поскольку собственные состояния A_{σ}^{\pm} гамильтониана (4) после усреднения по спиновым конфигурациям t_{2g} -электронов, согласно соотношениям (9), (10), строятся просто как линейные комбинации (s, p) -состояний a_{σ}^{\pm} и e_g -подобных состояний $D_{(1,2)\sigma}^{\pm}$. Энергии $E_{\sigma}(\mathbf{k})$ соответствующих одноэлектронных возбуждений определяются из решения стандартной задачи на собственные значения $[\bar{H}, A_{\sigma}^{\pm}(\mathbf{k})] = E_{\sigma}^{\pm}(\mathbf{k}) A_{\sigma}^{\pm}(\mathbf{k})$, где \bar{H} — усредненный по спиновым конфигурациям t_{2g} -электронов гамильтониан (4). Удвоенное (по сравнению со случаем слабокоррелированных состояний в «широких» зонах) число гибридизированных «узких» $p-d$ -подзон одночастичных возбуждений связано с наличием двух сильно разделенных по энергии многоэлектронных одноузельных конфигураций E_1 и E_2 , $|E_{(1,2)} - E_0| \gg |W_0^{i,j}|$ (см. [2], а также [23]). Полное число состояний в этих подзонах, разумеется, не меняется; в частности, в пределе $W_0^{i,j} \rightarrow 0$ вероятности заполнения e_g -уровня в высоко- и низкоспиновых конфигурациях даются следующим выражением:

$$p_{(1,2)\sigma} = \sum_M u_M |J_{M\sigma}^{(1,2)}|^2, \quad (11)$$

откуда следует

$$p_{1\sigma} + p_{2\sigma} = 1. \quad (12)$$

При полном ферромагнитном упорядочении ($\langle S \rangle = S$) вероятности заполнения e_g -состояний со спинами \uparrow и \downarrow в высокоспиновой конфигурации относятся как $p_{1\uparrow}/p_{1\downarrow} = 2S+1$ (напомним, что эта низколежащая по энергии конфигурация наиболее для нас важна). В парамагнитной фазе $p_{1\uparrow}/p_{1\downarrow} = 1$, т. е. спиновые e_g -состояния заполняются равновероятно. Именно такая ситуация качественно рассматривалась выше (раздел 1).

Перейдем теперь к анализу численного расчета спектра $E_{\sigma}(\mathbf{k})$, выполненного в приближении сильной связи с учетом двух ближайших координационных сфер вокруг каждого узла.

Используемые в расчете энергетические параметры (в эВ)
для кадмиевой и ртутной шпинелей

	W_{σ}^{pp}	W_{π}^{pp}	W^{pd}	W^{ss}	W^{sp}	E_{σ}	E_d	AS
CdCr ₂ Se ₄	1.7	-0.30	0.61	-0.73	1.96	8.82	5.36	1.22
HgCr ₂ Se ₄	1.7	-0.30	0.61	-0.73	1.96	7.87	5.13	1.22

В таблице представлены используемые в расчете энергетические параметры для кадмиевой и ртутной шпинелей. Всего использовалось восемь подгруппочных параметров: W_{π}^{pp} , W_{ρ}^{pp} — энергетические интегралы перекрытия π - и σ -ориентированных p -орбиталей селена; W^{pd} , W^{ss} , W^{sp} — потенциалы гибридизации p -орбиталей селена и s -, e_g -орбиталей хрома; E_s , E_d — одноузельные энергии s - и e_g -орбиталей хрома, отсчитанные от энергии $4p$ -орбиталей халькогена; AS — параметр обменного расщепления s -орбиталей Cr.³ Расщеплением затравочных p -уровней халькогена в слабом тригональном кристаллическом поле ближайших соседних ионов для простоты пренебрегалось, и спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось.

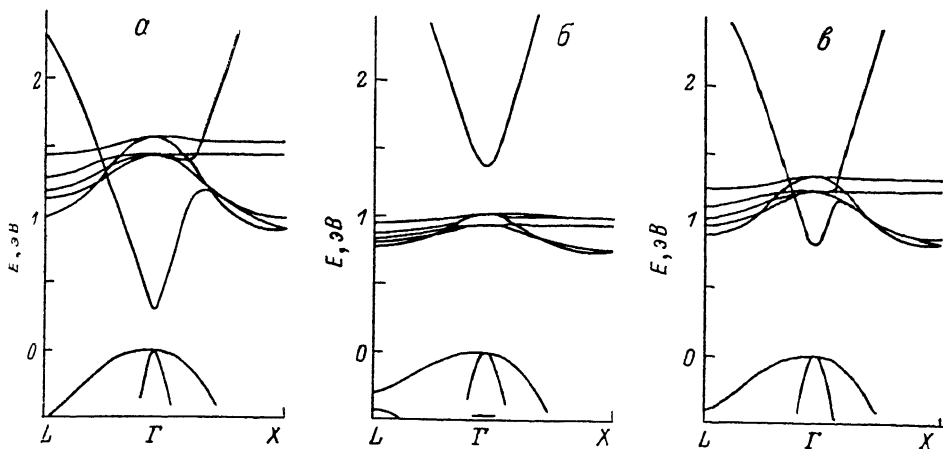


Рис. 4. Дисперсионные кривые электронного спектра HgCr_2Se_4 в приближении высоко-спинового d -резонанса.

a — ферромагнитная фаза (\uparrow), b — ферромагнитная фаза (\downarrow), v — парамагнитная фаза.

Расчитанные экспериментальные кривые электронного спектра представлены на рис. 4, 5. Отметим ряд принципиальных особенностей зонного спектра XXIII.

1. В CdCr_2Se_4 ширины оптической и термической щелей не совпадают, т. е. это соединение не является прямозонным полупроводником. В самом деле, край фундаментального поглощения формируется переходами в точке Γ зоны Бриллюэна, в то время как дно e_g -зоны проводимости расположено вблизи точки X зоны Бриллюэна. В HgCr_2Se_4 ширины оптической и термической щелей совпадают, и, таким образом, HgCr_2Se_4 можно считать прямозонным полупроводником. В этой связи уместно отметить, что, хотя в основу вариации подгруппочных параметров модели были положены экспериментальные данные о положении краев фундаментального поглощения, только на их основе невозможно сделать вывод о характере электронных переходов вблизи фундаментальной полосы поглощения. Информацию о типе электронных переходов обычно получают непосредственно из анализа частотной зависимости коэффициента поглощения. Однако в случае XXIII из-за сильной дефектности кристаллов не удается получить искомые данные за пределами спектральной полосы урбаховского поглощения, которая распространяется вплоть до величин коэффициентов поглощения 10^3 см^{-1} [25].

2. В кадмиевой шпинели носители заряда электронного типа формируются в узких e_g -зонах Cr, поэтому следует ожидать малые величины холловской подвижности в образцах n - CdCr_2Se_4 . В то же время зона проводимости в ртутной шпинели сформирована широкой s -зоной хрома,

³ Подробное изложение методики такого подхода и его связи с первопринципными зонными расчетами имеется в [24].

поэтому в образцах $n\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ можно ожидать высокие значения холловской подвижности, характерные для зонной проводимости. Следует здесь также указать на сильное взаимодействие носителей заряда в широкой s -зоне Cr с магнитной подсистемой. Поэтому должны наблюдаться аномалии температурной зависимости электропроводности в районе T_c в образцах $n\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$.

3. Дырки вблизи потолка потолка валентной зоны практически не взаимодействуют с магнитной подсистемой, поэтому наблюдаемые температурные особенности краев фундаментального поглощения в CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 могут быть объяснены лишь при учете трансформации s - и e_g -зон при установлении магнитного порядка.

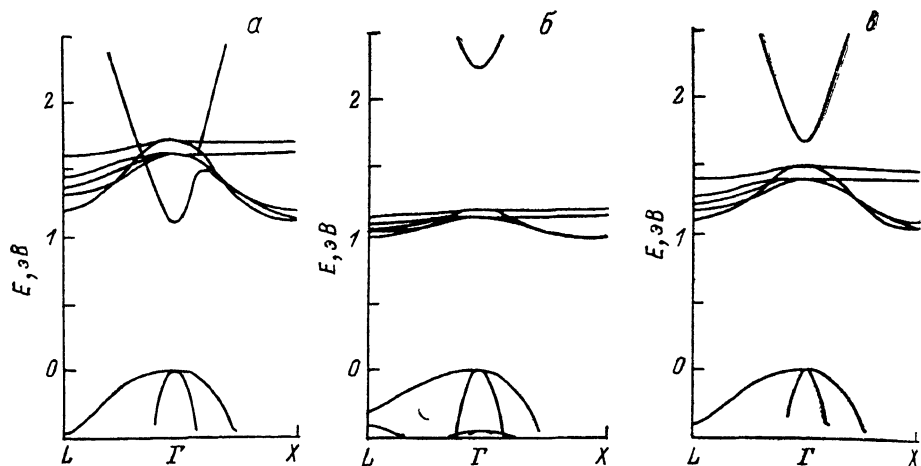


Рис. 5. Дисперсионные кривые электронного спектра CdCr_2Se_4 в приближении высокоспинового d -резонанса.

Обозначения те же, что и на рис. 4.

3. Обсуждение экспериментальных результатов на основе предложенной модели

Построенная зонная схема пригодна для прямой интерпретации результатов экспериментов по температурной зависимости краев межзонного поглощения, определению массы носителей заряда из данных по исследованию края плазменного отражения и т. д. относительно слабо зависящих от степени дефектности образцов. Последняя, как правило, весьма велика, что затрудняет объяснение других экспериментальных результатов, например температурной зависимости электропроводности, кинетики фотопроводимости без специальных допущений о структуре уровней дефектов. Наконец, для объяснения гальваномагнитных явлений, таких как спонтанный эффект Холла, наблюдаемый в образцах с проводимостью p -типа, и гигантское фарадеевское вращение, требуется учет спин-орбитального взаимодействия, который в данной работе не был выполнен.

Ввиду указанного обстоятельства обсудим прежде всего спектральные характеристики края фундаментального поглощения в ртутной шпинели [16], где наиболее сильно проявляются взаимодействия электронной и магнитной подсистем. При понижении температуры край оптического поглощения в HgCr_2Se_4 испытывает красный сдвиг ~ 0.5 эВ и становится более пологим; при температуре $T \approx 90$ К проявляется дополнительный край в области энергий $h\nu \approx 0.9$ эВ с более резкой зависимостью коэффициента оптического поглощения $\mathcal{K}(h\nu)$. Отсутствие синего сдвига края в HgCr_2Se_4 в соответствии с результатами расчета (раздел 2) указывает на то, что при любых температурах край, обусловленный переходами из валентной зоны в широкую зону хрома, оказывается по энергии ниже

края, обусловленного узкой e_g -зоной (рис. 4, а, в). Более высокая крутизна края оптического поглощения при высоких температурах вызвана, по-видимому, тем обстоятельством, что энергетическая плотность состояний поляризованной по спину s -зоны меньше, чем у деполяризованной.

Что касается дополнительного края с энергией $h\nu \approx 0.9$ эВ, проявляющегося при низких температурах, то, по-видимому, этот край обусловлен переходами из потолка валентной зоны в состояния $e_{g\downarrow}$ -зоны хрома, энергия которых уменьшается при установлении магнитного порядка (рис. 4, б).

Теперь рассмотрим данные по коэффициенту оптического поглощения в CdCr_2Se_4 [17]. Обращает на себя внимание наличие в спектре двух краев поглощения в CdCr_2Se_4 , причем один из них испытывает красный, а другой синий сдвиг при понижении температуры.

Край с энергией $h\nu \approx 1.35$ эВ при $T=300$ К, испытывающий синий сдвиг ~ 0.1 эВ при понижении температуры, может быть обусловлен только переходами из потолка валентной зоны в состояния $e_{g\uparrow}$ -зоны хрома, так как энергия этих состояний увеличивается при установлении магнитного порядка (рис. 5, а, в). В самом деле, если бы этот край был связан с переходами в состояния широкой s_{\downarrow} -зоны хрома, энергия которых также увеличивается при понижении температуры, то величина синего сдвига была бы порядка 0.5 эВ, поскольку нет никаких оснований полагать, что величины обменного расщепления спин-поляризованных s -зон хрома в CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 сильно отличаются.

Что касается краснодвигающегося (~ 0.3 эВ) участка спектра в CdCr_2Se_4 , проявляющегося при температурах ниже 200 К, то в отвечающем ему оптическом переходе, по-видимому, должна участвовать s_{\uparrow} -зона хрома, так как красная граница спектра фотопроводимости в n - CdCr_2Se_4 приблизительно совпадает с краем поглощения [26], а носители в узких e_g -зонах дают слабый вклад в проводимость. С другой стороны, результаты проведенного расчета указывают также и на возможность участия e_g -зон в формировании краснодвигающегося края оптического поглощения в CdCr_2Se_4 , так как переходы из потолка валентной зоны в состояния $e_{g\downarrow}$ -зоны хрома попадают в рассматриваемый диапазон энергий (рис. 5, б).

Исследования края плазменного отражения показали [27], что в HgCr_2Se_4 эффективная масса носителей заряда в зоне проводимости при понижении температуры уменьшается, достигая значения $m_c \approx 0.2 m_0$ при гелиевой температуре. Нетрудно видеть (рис. 4, а, в), что этот факт хорошо согласуется с результатами проведенного расчета.

В образцах HgCr_2Se_4 и CdCr_2Se_4 с проводимостью p -типа выше T_c холловские подвижности составляют ~ 100 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ — величину, характерную для зонной проводимости [9, 10], которую можно связать с дырками вблизи потолка валентной зоны. Что касается образцов с проводимостью n -типа, то подвижности в ртутной и кадмиевой шпинелях отличаются, так как в HgCr_2Se_4 дно широкой s -зоны расположено по энергии ниже дна узкой e_g -зоны (рис. 4, а), а в CdCr_2Se_4 — выше (рис. 5, а). Поэтому в ртутной шпинели наблюдается электронная проводимость с высокой холловской подвижностью 1000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [28], а в кадмиевой шпинели электронная проводимость носит прыжковый характер [29].

Предложенная схема построения электронного спектра магнитных полупроводников с переходными ионами носит общий характер и сочетает в себе черты «зонного» и «локализованного» подходов. Эта схема может быть использована для широкого класса магнетиков, в частности новых мегаллооксидных соединений типа LaSrCuO и YBaCuO в неметаллической области составов. Интересной дальнейшей задачей представляются учет спиновых флуктуаций и ближнего магнитного порядка, построение теории глубоких примесных состояний с учетом симметричной структуры электронных зон и, возможно, при необходимости учет высоколежащих d -резонансов. В этих и, возможно, других аспектах описание систем с d -электронами, по-видимому, будет сильно отличаться от описа-

ния систем, содержащих $4f$ -электроны. Системы типа XXIII в этом смысле были выбраны не случайно, и «дуализм» d -электронов на примере данного класса магнитных полупроводников проявляется весьма поучительно.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить К. А. Кикоина и А. Галдикаса за обсуждение результатов работы и ряд полезных замечаний. Один из авторов (В. В. Т.) глубоко признателен Ю. В. Копаеву за дискуссию, способствующую пониманию общности предложенного подхода и его возможной применимости к металлоксидным ВТСП.

Список литературы

- [1] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Металлургия, 1983.
- [2] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979.
- [3] Fleurov V. N., Kikoin K. A. // J. Phys. C. 1979. V. 12. N 1. P. 61—77; Kikoin K. A., Fleurov V. N. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 21. P. 4295—4308; 1984. V. 17. N 13. P. 2357—2373.
- [4] Гавричков С. А., Чернов В. К. // Физические свойства магнитных полупроводников. Красноярск, 1983. С. 42—67.
- [5] Веселаго В. Г., Тугушев В. В. // Препринт ИОФАН. 1984. № 276.
- [6] Ерухимов М. Ш., Овчинников С. Г. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 2. С. 351—358.
- [7] Гавричков В. А., Ерухимов М. Ш., Овчинников С. Г., Эдельман И. С. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 4. С. 1275—1287.
- [8] Гавричков В. А., Ерухимов М. Ш., Овчинников С. Г. // Тез. докл. V Всес. конф. «Тройные полупроводники и их применение». Кишинев, 1987. Т. 1. С. 130.
- [9] Kodama K., Niimi T. // Jap. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 2. P. 307—315.
- [10] Гижевский Б. А., Самохвалов А. А., Ростылев В. А., Лошкарёва Н. Н., Сухоруков Ю. П., Арбузова Т. И., Чеботаев Н. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2647—2650.
- [11] Kambara T., Oguchi T., Gondaira K. I. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 8. P. 1493—1511.
- [12] Oguchi T., Kambara T., Gondaira K. I. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 2. P. 872—879.
- [13] Oguchi T., Kambara T., Gondaira K. I. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 6. P. 3444—3444.
- [14] Ерухимов М. Ш., Эдельман И. С. // Препринт ИФСО. 1980. № 147Ф.
- [15] Овчинников С. Г., Эдельман И. С., Дустмурадов Г. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 2927—2934.
- [16] З. Э. Кунькова, Л. Л., Голик, В. Е. Паксеев // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1877—1879.
- [17] Голик Л. Л., Кунькова З. Э., Аминов Т. Г., Калинин В. Т. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 877—880.
- [18] Katsuki S. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 33. N 6. P. 1561—1565; Inoue M., Okazaki M. // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 36. N 3. P. 780—785.
- [19] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972.
- [20] Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М.: Наука, 1977.
- [21] Rys F., Helman J. S., Baltensperger W. // Phys. Kond. Mater. 1967. V. 6. N 2. P. 105—125.
- [22] Haas C. // Phys. Rev. 1968. V. 168. N 2. P. 531—538.
- [23] Nolting W. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 7. P. 1427—1439; Nolting W., Oles A. M. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 12. P. 2295—2310; Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 6184—6195.
- [24] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983.
- [25] Мошняга В. Т., Аязин В. Б., Веселаго В. Г., Голант К. М., Черников М. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 9. С. 967—973.
- [26] К. М. Голант, В. Т. Мошняга // Препринт ФИАН. 1983. № 276.
- [27] Selmi A., Le Toulec R., Faumonville R. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 114. N 2. P. K97—K99.
- [28] Goldstein L., Gibart P., Selmi A. // A. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 3. P. 1474—1476.
- [29] Kodama K., Doi S., Matsumura T., Niimi T. // Jap. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 2. P. 317—324.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
31 мая 1989 г.
В окончательной редакции
19 января 1990 г.