УДК 538.65; 539.32

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ, МАГНИТОСТРИКЦИЮ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$

Н. Г. Бебенин

В рамках одноэлектронного подхода рассмотрен вклад носителей тока в магнитную анизотропию, магнитострикцию и в зависимость модулей упругости от ориентации намагниченности. Показано, что такой вклад имеется в кристаллах p-типа; его существование связано с анизотропией дырочного спектра.

Выполненные в последние годы экспериментальные и теоретические исследования ферромагнитных шпинелей $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ прояснили связь особенностей кинетических и оптических явлений в этих полупроводниках со структурой энергетических зон. Оказалось, что имеющиеся экспериментальные данные по анизотропии магнито- и пьезосопротивления, особенности поглощения света как вблизи края фундаментальной полосы, так и в области поглощения свободными носителями удовлетворительно описываются в рамках одноэлектронного подхода, модифицированного с учетом обменного взаимодействия электронов с локализованными моментами ионов Cr^{3+}. В настоящей работе рассматривается вклад носителей тока в магнитную анизотропию, константы магнитострикции и упругие модули и показывается, что в материалах p-типа этот вклад может оказаться сопоставимым с вкладом других механизмов.

1. Основные положения используемой ниже модели зонной структуры сводятся к следующему [1, 2]. В $HgCr_2Se_4$ имеется широкая s-подобная зона проводимости, дно которой расположено в точке Г. Ниже температуры Кюри T_c сильное обменное взаимодействие с локализованными спинами расщепляет зону проводимости на две подзоны, далеко отстоящие друг от друга. В $CdCr_2Se_4$ электроны движутся, по-видимому, в узкой p-$d\gamma$ зоне, имеющей минимум на краю зоны Бриллюэна. Ввиду определяющей роли многоэлектронных эффектов в таких зонах n-$CdCr_2Se_4$ рассматриваться не будет.

Валентная зона в $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ имеет сложную структуру. В парамагнитной области она четырежды вырождена в точке Г (симметрия Γ_8), а при $T < T_c$ обменное взаимодействие приводит к снятию вырождения, расщепляя зону Γ_8 на четыре невырожденные подзоны, отделенные друг от друга при $\mathbf{k}=0$ энергетическим зазором $\Delta_{ex}=|A_v\langle S\rangle|/3$, где A_v — p—d обменный интеграл, $\langle \mathbf{S}\rangle$ — средняя величина локализованного спина. Обменное взаимодействие в валентной зоне намного слабее, чем в зоне проводимости, поэтому обменное расщепление невелико: в $CdCr_2Se_4$ при $T \ll T_c$ $\Delta_{ex}\approx 0.025$ эВ. Наивысшее по энергии состояние электрона соответствует проекции момента $m=+3/2$ (ось квантования считается направленной вдоль намагниченности $\mathbf{M}=\mathbf{n}M$). Вблизи экстремальной точки спектр электронов в каждой из подзон является квадратичным, причем эффективные массы дырок зависят от ориентации намагниченности относительно кристаллографических осей.

При деформировании кристалла изменяются как энергия электронов в экстремальной точке, так и эффективные массы. Изменения в зоне проводимости $HgCr_2Se_4$ не отличаются от имеющих место в немагнитных полупроводниках. Спектр электронов в валентной зоне ищется из дисперсионного уравнения

$$|\hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{\Delta}_{ex})+\hat{\mathscr{H}}(\hat{u})+\hat{\mathscr{H}}(\mathbf{k})-\hat{I}E|=0, \tag{1}$$

где $\boldsymbol{\Delta}_{ex}=\mathbf{n}\Delta_{ex}$ — обменное поле; u_{ij} — тензор деформации; матрицы $\hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{\Delta}_{ex})$, $\hat{\mathscr{H}}(\hat{u})$ и $\hat{\mathscr{H}}(\mathbf{k})$ приведены в [3]. Решение этого уравнения имеет наиболее простой вид, когда намагниченность направлена вдоль одной из осей четвертого порядка; эту ось мы будем считать совпадающей с осью z системы координат. Матрица $\hat{\mathscr{H}}(\boldsymbol{\Delta}_{ex})$ является в этом случае диагональной, и решение дисперсионного уравнения легко найти с помощью теории возмущений в предположении, что обменное расщепление Δ_{ex} превышает характерную энергию дырок $\bar{E}_p$. Очевидно, что подавляющая часть дырок находится при этом в подзоне с $m=+3/2$, рассмотрением которой можно ограничиться. С помощью формул, приведенных в [4], можно получить следующее выражение для дырочного спектра в указанной подзоне:

$$\begin{aligned}E_{pu}=&-au-\frac{b}{2}(u_{xx}+u_{yy}-2u_{zz})+\left[\gamma_1+\gamma_2-\frac{3b}{2\Delta_{ex}}\gamma_2(u_{xx}-u_{yy})\right]k_x^2+\\&+\left[\gamma_1+\gamma_2+\frac{3b}{2\Delta_{ex}}\gamma_2(u_{xx}-u_{yy})\right]k_y^2+(\gamma_1-2\gamma_2)k_z^2+\\&+\frac{4\sqrt{3}\,d}{\Delta_{ex}}\gamma_3\left(u_{xz}k_xk_z+u_{yz}k_yk_z+\frac{1}{2}u_{xy}k_xk_y\right).\end{aligned} \tag{2}$$

где γ_i — параметры Латтинджера, определенные согласно [3]; a, b и d — константы деформационного взаимодействия; $u=u_{xx}+u_{yy}+u_{zz}$ — относительное изменение объема при деформации.

Если намагниченность направлена произвольным образом, то, чтобы воспользоваться теорией возмущений, нужно перейти в систему координат, одной из осей которой направлена вдоль намагниченности. Преобразованный таким образом гамильтониан выписан в [4]. С его помощью можно получить следующую формулу:

$$\begin{aligned}E_{pu}=&-\left(a+\frac{b}{2}\right)u+\frac{3}{2}b(n_x^2u_{xx}+n_y^2u_{yy}+n_z^2u_{zz})-\\&-\sqrt{3}\,d(n_xn_yu_{xy}+n_xn_zu_{xz}+u_{yz}n_yn_z)+(\gamma_1+\gamma_2)k^2-3\gamma_2(n_x^2k_x^2+n_y^2k_y^2+n_z^2k_z^2)+\\&+6\gamma_3(n_xn_yk_xk_y+n_xn_zk_xk_z+n_yn_zk_yk_z).\end{aligned} \tag{3}$$

В этом выражении опущены деформационные поправки к эффективным массам, поскольку, как показывается ниже, в большинстве случаев их можно не учитывать.

Относительно величин входящих в приведенные соотношения констант известно немного. В [5] на основе данных об анизотропии магнитосопротивления для $HgCr_2Se_4$ сделана оценка: $\gamma_2^*=\gamma_2/\gamma_1\approx0.11$, $\gamma_3^*=\gamma_3/\gamma_1\approx0.07$. О деформационной константе a сведений нет; предварительная оценка величин b и d в $HgCr_2Se_4$ была сделана в [4] на основе данных [6] о пьезосопротивлении: $b\approx-1.5$ эВ, $d\approx-11$ эВ, т. е. эти константы имеют тот же знак и тот же порядок величины, что и в немагнитных полупроводниках.

2. В рассмотренных случаях зависимость энергии электрона или дырки от тензора деформации может быть записана в виде

$$E_u(\mathbf{k})=E(\mathbf{k})+\lambda_{ij}(\mathbf{k})\,u_{ij}, \tag{4}$$

где $E(\mathbf{k})$ — спектр носителя тока в недеформированном кристалле, $\hat{\lambda}(\mathbf{k})$ — тензор деформационного потенциала. В зоне проводимости $HgCr_2Se_4$ этот тензор сводится к константе, не зависящей, как и $E(\mathbf{k})$, от направления намагниченности, из-за чего электроны в зоне проводимости $HgCr_2Se_4$ не дают вклада в интересующие нас эффекты. В случае валентной зоны ситуация иная. Как видно из (3), при $T < T_c$ в валентной зоне $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$, точнее в каждой из спиновых подзон, «затравочный» спектр дырок $E_p(\mathbf{k})$ и их деформационный потенциал $\lambda_{ij}^{(p)}(\mathbf{k})$ сильно зависят от направления намагниченности, откуда следует, что должен существовать дырочный вклад в магнитную анизотропию, магнитострикцию и в зависимость модулей упругости рассматриваемых магнитных полупроводников от ориентации намагниченности. Для того чтобы оценить его величину, рассмотрим выражение для свободной энергии дырок в деформированном кристалле

$$\Omega_{pu} = -T \sum_{\mathbf{k}} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\zeta_{pu} - E_{pu}}{T}\right)\right], \tag{5}$$

где ζ_{pu} — химический потенциал дырок. В линейном по тензору деформации приближении $\zeta_{pu} = \xi_p + \eta_{ij} u_{ij}$, ζ_p — химический потенциал в недеформированном кристалле. Вводя нормализованный деформационный потенциал дырок $\hat{\Lambda}(\mathbf{k}) = \hat{\lambda}^{(p)}(\mathbf{k}) - \hat{\eta}$ и разлагая выражение для Ω_{pu} в ряд по $\hat{u}$, получаем

$$\Omega_{pu} = \Omega_{p0} + \Omega_{p1} + \Omega_{p2}, \tag{6}$$

где

$$\Omega_{p0} = -T \sum_{\mathbf{k}} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\zeta_p - E_p}{T}\right)\right],$$

$$\Omega_{p1} = \sum_{\mathbf{k}} f(E_p) \Lambda_{ij} u_{ij},$$

$$\Omega_{p2} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f}{\partial E_p}\right) \Lambda_{ij} \Lambda_{mn} u_{ij} u_{mn}, \tag{7}$$

$f(E_p)$ — фермиевская функция распределения. Очевидно, Ω_{p0}, Ω_{p1} и Ω_{p2} описывают вклад дырок соответственно в магнитную анизотропию, магнитострикцию и упругие модули. Как уже указывалось, в вычислениях мы будем учитывать дырки только в верхней подзоне с $m = +3/2$, поэтому в (5) отсутствует суммирование по спиновым подзонам. Кроме того, дырки считаются невырожденными, поскольку этот случай, по-видимому, чаще реализуется на практике.

3. Начнем с рассмотрения магнитной анизотропии. При отсутствии вырождения

$$\Omega_{p0} = -T n_p, \tag{8}$$

где n_p — концентрация дырок,

$$n_p = N_p \exp(\zeta_p / T), \quad N_p = \frac{(2\pi m^d T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{9}$$

а эффективная масса плотности состояний m^d дается выражением [5]

$$m^d = (M_h^{\perp})^{2/3} (M_h^{\parallel})^{1/3} \left[1 + 9\delta \frac{\gamma_2 + \gamma_3}{\gamma_1 - 2\gamma_2} P(\mathbf{n}) - 27\delta^2 \frac{\gamma_2 + \gamma_3}{\gamma_1 - 2\gamma_2} Q(\mathbf{n})\right]^{1/3},$$

$$\frac{\hbar^2}{2M_h^{\perp}} = \gamma_1 + \gamma_2, \quad \frac{\hbar^2}{2M_h^{\parallel}} = \gamma_1 - 2\gamma_2, \quad \delta = \frac{\gamma_2 - \gamma_3}{\gamma_1 + \gamma_2},$$

$$P(\mathbf{n}) = n_x^2 n_y^2 + n_x^2 n_z^2 + n_y^2 n_z^2, \quad Q(\mathbf{n}) = n_x^2 n_y^2 n_z^2. \tag{10}$$

Зависимость Ω_{p0} от ориентации намагниченности определяется зависимостью n_p от $\mathbf{n}$. Источников такой зависимости два. Во-первых, от $\mathbf{n}$ зависит эффективная масса плотности состояний, а во-вторых, химический потенциал дырок. Учитывая малость γ_2^* и γ_3^*, в (10) можно опустить члены, содержащие $Q(\mathbf{n})$, и ограничиться рассмотрением линейных по $P(\mathbf{n})$ слагаемых. Полагая далее $\zeta_p(\mathbf{n}) \approx \zeta_{p0} + \zeta_{p1} P(\mathbf{n})$ и считая, что $\zeta_{p1} < T$, из (9) получаем

$$n_p \approx n_{p0}\left[1 - \frac{9}{2}\left(\gamma_2^{*2} - \gamma_3^{*2}\right) P(\mathbf{n}) + \frac{\zeta_{p1}}{T} P(\mathbf{n})\right]. \qquad (11)$$

Подставляя это выражение в (8), находим выражение для дырочного вклада в константу анизотропии K_1

$$K_1^{(p)} \approx n_{p0}\left[\frac{9}{2} T\left(\gamma_2^{*2} - \gamma_3^{*2}\right) - \zeta_{p1}\right], \qquad (12)$$

В $HgCr_2Se_4$ $\gamma_2^{*2} - \gamma_3^{*2} \approx 7 \cdot 10^{-3}$, так что при 77 К первое слагаемое в квадратных скобках $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ эВ. Величина ζ_{p1} зависит от характера легирования. В компенированных полупроводниках при достаточно низких температурах химический потенциал расположен на акцепторном уровне. В этой ситуации для одного из образцов p-$HgCr_2Se_4$ в [5] было найдено $\zeta_{p1} \approx -5 \cdot 10^{-4}$ эВ, так что вклад в K_1 от второго слагаемого в (12) является более заметным. Считая $n_{p0} \sim 10^{16} \div 10^{17}$ см$^{-3}$, находим, что дырочный вклад в первую константу анизотропии $HgCr_2Se_4$ порядка 10^1—10^2 эрг/см^3. В нелегированных кристаллах $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ $K_1 = -6 \cdot 10^3$ эрг/см^3 [7, 8] и $K_1 = +6 \cdot 10^3$ эрг/см^3, причем при легировании $CdCr_2Se_4$ серебром значение K_1 может уменьшиться на порядок [9]. Обычно магнитная анизотропия в этих материалах связывается с наличием ионов хрома с неосновными валентностями. Приведенная оценка показывает, однако, что дырочный вклад в K_1 также может оказаться достаточно заметным.

4. Перейдем к рассмотрению магнитострикции. Прежде всего необходимо найти тензор η_{ij}, описывающий изменение химического потенциала дырок при деформации. Легко показать, что, когда концентрация носителей заряда является фиксированной (этот случай реализуется в металлах).

$$\eta_{ij} = \left(\sum_k \left(-\frac{\partial f}{\partial E_p}\right)\tilde{\lambda}_{ij}\right) \Big/ \frac{\partial n_p}{\partial \zeta_p}. \qquad (13)$$

При этом в нормализованный деформационный потенциал $\hat{\Lambda}$ дает вклад только та часть $\hat{\lambda}(\mathbf{k})$, которая описывает деформационное изменение эффективных масс. Как видно из (2), по сравнению с не зависящей от волнового вектора частью $\hat{\lambda}$ эти слагаемые малы, так как они содержат малый множитель $\sim \gamma_{2,3}^* \bar{E}_p / \Delta_{ex}$. Следовательно, если концентрация дырок является неизменной, их вклад в магнитострикцию и модули упругости должен быть малым. В связи с этим мы ограничимся рассмотрением типичной для полупроводников ситуации, когда концентрация носителей тока при деформировании кристалла изменяется. В этом случае зависимостью $\Lambda_{ij}(\mathbf{k})$ от волнового вектора можно пренебречь и полагать $\Lambda_{ij}(\mathbf{k}) \approx \Lambda_{ij}(\mathbf{k}=0) = \tilde{\Lambda}_{ij}$, по порядку величины $\Lambda_{ij} \sim \lambda_{ij}(\mathbf{k}=0)$. В этом приближении из (3) и (7) получаем

$$\Omega_{p1} \approx n_p\Big[-\left(\tilde{a} + \frac{\tilde{b}}{2}\right)u + \frac{3}{2}\tilde{b}\left(n_x^2 u_{xx} + n_y^2 u_{yy} + n_z^2 u_{zz}\right) -$$

$$- \sqrt{3}\,\tilde{d}\left(n_x n_y u_{xy} + n_x n_z u_{xz} + n_y n_z u_{yz}\right)\Big], \qquad (14)$$

где $\tilde{a}$, $\tilde{b}$ и $\tilde{d}$ имеют в общем случае тот же порядок величины, что и константы a, b и d. Сравнивая (14) с феноменологическим выражением для термодинамического потенциала [10], легко видеть, что дырочный вклад в магнитострикционные константы a_1 и a_2 дается выражениями

$$a_1^{(p)} = \frac{3}{2}\bar{b}n_{p0}, \quad a_2^{(p)} = -\sqrt{3}\,\bar{d}n_{p0}. \tag{15}$$

Учет зависимости концентрации дырок от направления намагниченности приводит к тому, что отличными от нуля оказываются также магнитострикционные константы более высокого порядка, которые, однако, значительно меньше a_1 и a_2 и потому не рассматриваются.

В недавно появившейся работе [11] сообщается об измерении констант магнитострикции в n- и p-$HgCr_2Se_4$. Оказалось, что в n-$HgCr_2Se_4$ $a_1 = (3.0 \pm 3.3)\cdot 10^6$, $a_2 = (10.2 \pm 2.5)\cdot 10^6$ эрг/см^3, а в p-$HgCr_2Se_4$ $a_1 = (3.0 \pm 3.3)\cdot 10^6$, $a_2 = (13.6 \pm 2.6)\cdot 10^6$ эрг/см^3. Разность значений a_2 в p- и n-$HgCr_2Se_4$ приблизительно равна $+3\cdot 10^6$ эрг/см^3, т. е. она противоположна по знаку константе d, как это можно ожидать согласно формуле (15); кроме того, эта разность имеет тот же порядок величины, что и $a_2^{(p)}$ при $n_{p0} \sim 10^{17}$ см$^{-3}$. Разница в значениях константы a_1 в кристаллах p- и n-типа на эксперименте не обнаружена. Очевидно, она заметно меньше по величине, чем разность констант a_2, что согласуется с тем, что в $HgCr_2Se_4$ $|\,b\,|$ заметно меньше $|\,d\,|$.

5. Рассмотрим вклад дырок в упругие модули. Из выражения для Ω_{p2} следует

$$c_{ijkl} = c_{ijkl}^{(0)} + c_{ijkl}^{(p)},$$

$$c_{ijkl}^{(p)} = -\frac{\partial n_p}{\partial \zeta_p}\tilde{\Lambda}_{ij}\tilde{\Lambda}_{kl}, \tag{16}$$

где $c_{ijkl}^{(0)}$ — упругие модули решетки,

$$\tilde{\Lambda}_{xx} = -\bar{a} - \frac{\bar{b}}{2} + \frac{3\bar{b}}{2}n_x^2, \quad \tilde{\Lambda}_{xy} = -\sqrt{3}\,\bar{d}n_x n_y$$

и аналогично $\tilde{\Lambda}_{yy}$, $\tilde{\Lambda}_{zz}$, $\tilde{\Lambda}_{xz}$, $\tilde{\Lambda}_{yz}$. Упругие модули оказываются зависящими от направления намагниченности, причем основную роль играет, очевидно, существование такой зависимости в $\tilde{\Lambda}_{ij}$, а зависимостью n_p от $\mathbf{n}$ можно пренебречь. Поскольку $|\,d\,|$ существенно превышает $|\,b\,|$, наиболее заметным должен быть вклад дырок в модули $c_{\alpha\beta}$ с α, $\beta = 4$, 5, 6, пропорциональный в принятых приближениях $\bar{d}^2$. В невырожденном случае $\partial n_p/\partial\zeta_p = n_p/T \approx n_{p0}/T$. Полагая $n_{p0} \sim 10^{17}$ см^3, $T = 77$ K, $\bar{d} \sim 10^{-11}$ эрг, получаем оценку величины дырочного вклада в указанные компоненты тензора модулей упругости: $c_{\alpha\beta}^{(p)} \sim 10^9$ эрг/см^3. Согласно [12], при 300 K в $HgCr_2Se_4$ $c_{44} = (3.8 \pm 0.1)\cdot 10^{11}$ эрг/см^3, а в $CdCr_2Se_4$ $c_{44} = (3.1 \pm 0.1)\times 10^{11}$ эрг/см^3. Следовательно, дырочный вклад в указанные модули упругости может достигать десятых долей процента.

Существование такого вклада приводит к зависимости скорости звука от его поляризации и направления намагниченности в кристалле. Пусть, например, поперечная звуковая волна распространяется вдоль оси [100] (ось x), а намагниченность лежит в плоскости (001) (плоскость xy). Легко показать, что если вектор поляризации звука перпендикулярен этой плоскости, то скорость звуковой волны остается такой же, как и в отсутствие дырок: $v_0 = (c_{44}^{(0)}/\rho)^{1/2}$, где ρ — плотность кристалла. Если же вектор поляризации параллелен оси [010], то скорость волны зависит от ориентации намагниченности

$$v = v_0\left(1 - \frac{3}{2}\frac{n_{p0}\bar{d}^2}{Tc_{44}^{(0)}}n_x^2 n_y^2\right), \tag{17}$$

совпадая с v_0 только при ориентации намагниченности вдоль осей [100] или [010].

Список литературы

[1] Ауслендер М. И., Бебенин Н. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 945—951.
[2] Auslender M. I., Bebenin N. G. // Sol. St. Commun. 1989. V. 69. N 7. P. 761—784.
[3] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972. 584 с.
[4] Ауслендер М. И., Бебенин Н. Г. // ФТП. 1990. Т. 24. № 7. С. 1169—1174.
[5] Kostylev V. A., Gizhevskii B. A., Samokhvalov A. A., Auslender M. I., Bebenin N. G. // Phys. St. Sol. (b). 1990. V. 158. N 1. P. 307—317.
[6] Galdikas A., Grebinskii S., Mickevicius S. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 107. N 1. P. K53—K55.
[7] Эмирян Л. М., Гуревич А. Г., Шукюров А. С., Бержанский В. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 2916—2922.
[8] Гуревич А. Г., Эмирян Л. М., Васильев Л. Н., Оскотский В. С., Никифоров В. С., Радауцан С. И., Тэзлэван В. Е. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1980. Т. 44. № 7. С. 1447—1450.
[9] Гуревич А. Г., Яковлев Ю. М., Карпович В. И., Винник М. А., Рубальская Э. В. // ФТП. 1975. Т. 9. № 1. С. 3—11.
[10] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. 1032 с.
[11] Викторавичюс В. С., Галдикас А. П., Гребинский С. И., Мицкявичус С. В., Захаров С. Я. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 271—272.
[12] Галдикас А., Гребинский С., Мишкинис Р. А., Рутковский П. Ф., Аминов Т. Г., Шабунина Г. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 229—231.

Институт физики металлов
УрО АН СССР
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
25 марта 1991 г.