1988 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 30, в. 4
1988 SOLID STATE PHYSICS Vol. 30, № 4

УДК 537.922.2

ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ В АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон

В рамках s—d-обменной модели исследована температурная зависимость энергии мелких примесных уровней в антиферромагнитных полупроводниках. Имеются два вклада противоположного знака в температурную поправку к энергии активации δE — флуктуационный и связанный с уменьшением намагниченности подрешеток. Вклад спиновых флуктуаций приводит к увеличению δE с ростом T, при этом его температурная зависимость меняется от T^3 при самых низких T до линейной. Результирующая зависимость δE (T) может иметь минимум. В антиферромагнитных полупроводниках с сильным s—d-обменом, где флуктуационные эффекты относительно менее существенны, энергия примесного уровня вычисляется в приближении среднего поля. В ферримагнитных полупроводниках зависимость δE (T) качественно такая же, что и в ферромагнитных.

Кинетические и оптические свойства магнитных полупроводников в значительной степени определяются влиянием примесей [1, 2]. Положение примесных уровней в этих веществах существенно зависит от степени магнитного порядка, что может приводить, в частности, к нетривиальной температурной зависимости энергии активации δE (T). Целью настоящей работы является теоретическое исследование этой зависимости для антиферромагнитных полупроводников (АФМП) в случае мелких примесных уровней (разумеется, мы обсуждаем случай проводимости зонного типа, когда величина δE может быть рассчитана в одноприместном приближении). Для ферромагнитных полупроводников (ФМП) аналогичная задача решена в [3].

1. Случай слабого s—d-обмена

Рассмотрим гамильтониан s—d-обменной модели антиферромагнетика при наличии произвольного примесного потенциала V (**r**) в представлении точных собственных функций $|\nu\rangle$ примесной задачи (ср. с [3, 4])

$$H = H_0 + H_d + H_{sd}, \tag{1}$$

$$H_0 = \sum_\sigma \int d\mathbf{r}\psi_\sigma^+ (\mathbf{r}) \left[\varepsilon(-i\nabla) + V(\mathbf{r})\right] \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\nu\sigma} \varepsilon_\nu c_{\nu\sigma}^+ c_{\nu\sigma}, \tag{2}$$

$$H_{sd} = -I \sum_{\mathbf{kq}} \left[S_\mathbf{q}^z \left(c_{\mathbf{k+q}\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}-\varkappa\downarrow} + c_{\mathbf{k}-\varkappa\downarrow}^+ c_{\mathbf{k-q}\uparrow}\right) - S_\mathbf{q}^x \left(c_{\mathbf{k+q}\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - c_{\mathbf{k+q}\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}\right) - iS_\mathbf{q}^y \left(c_{\mathbf{k+q}\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}-\varkappa\downarrow} - c_{\mathbf{k}-\varkappa\downarrow}^+ c_{\mathbf{k-q}\uparrow}\right)\right]. \tag{3}$$

Здесь $\psi_\sigma^+(r)$, $\psi_\sigma(r)$ — полевые операторы электрона,

$$c_{\nu\sigma}^+ = \sum_\mathbf{k} \langle\mathbf{k}\,|\,\nu\rangle\, c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \tag{4}$$

— операторы рождения электрона в состоянии $|\nu\rangle$, ε_ν — соответствующие собственные значения гамильтониана H_0, H_d — гейзенберговский гамильтониан системы локализованных спинов, $\varkappa$ — волновой вектор, определяющий магнитную структуру, $S_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ — Фурье-образы операторов спиновой плотности в локальной системе координат.

В этом разделе рассматривается случай слабого s—d-обмена $|I|S \ll W$ (W — ширина зоны проводимости). Вычисляя одноэлектронную запаздывающую функцию Грина

$$G_{\nu}^{\sigma}(E) = \langle\langle c_{\nu\sigma} | c_{\nu\sigma}^{+} \rangle\rangle_E = [E - \varepsilon_{\nu} - \Sigma_{\nu}^{\sigma}(E)]^{-1}$$

во втором порядке теории возмущений по s—d-обменному параметру I аналогично [3], находим

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_{\nu}^{\uparrow}(E) &= I^2 S_A^2 \sum_{\mu} \frac{|(\nu\mu|\varkappa)|^2}{E - \varepsilon_{\mu}} + I^2 \sum_{\mu\mathbf{q}} \frac{|(\nu\mu|\mathbf{q})|^2}{E - \varepsilon_{\mu}} \Phi(\mathbf{q}), \\ \Phi(\mathbf{q}) &= \chi_{\mathbf{q}}^{xx} + \chi_{\varkappa-\mathbf{q}}^{yy} + \chi_{\varkappa-\mathbf{q}}^{zz}, \quad \chi_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} = \langle \delta S_{-\mathbf{q}}^{\alpha} \delta S_{\mathbf{q}}^{\beta} \rangle, \quad \delta A = A - \langle A \rangle, \\ (\nu\mu|\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}} \langle \nu | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} | \mu \rangle = \langle \nu | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mu \rangle, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

где $S_A = \langle S^z \rangle$ — намагниченность подрешетки, $\chi_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta}$ — спиновые корреляционные функции. Далее, как и в [3], используем тождество

$$\sum_{\mu} \frac{|(\nu\mu|\mathbf{q})|^2}{E - \varepsilon_{\mu}} = \langle \nu | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{1}{E - H_0} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \nu \rangle = \langle \nu | \frac{1}{E - \varepsilon(-i\nabla + \mathbf{q}) - V(\mathbf{r})} | \nu \rangle. \tag{6}$$

Для зонных состояний ($V = 0$, $|\nu\rangle = |\mathbf{k}\rangle$) имеем (ср. с [5])

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{\uparrow}(E) = \frac{I^2 S_A^2}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}-\varkappa}} + I^2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{\Phi(\mathbf{q})}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}. \tag{7}$$

При $\mathbf{k} = 0$ (мы считаем, что в этой точке достигается минимум $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 = 0$ зонного спектра $\varepsilon_{\mathbf{k}}$) формула (7) определяет сдвиг дна зоны проводимости

$$\Delta_0 = -\Sigma_0(0) \sim I^2 S^2 / W.$$

Вычисления могут быть проведены в наиболее полном виде в случае мелких примесных уровней, для которых

$$|\varepsilon_{\nu}| = -\varepsilon_{\nu} \ll \Delta_0 \tag{8}$$

($|\nu\rangle$ — основное состояние H_0). Это неравенство кажется вполне применимым для многих реальных случаев, когда энергия активации составляет 0.01—0.1 эВ [1, 2]. Разлагая (6) по обратному радиусу спадания волновой функции примесного состояния $\lambda \sim |\varepsilon_{\nu}|^{1/2}$, т. е. формально по оператору градиента, для энергии активации δE находим (ср. с [3])

$$\delta E = |\varepsilon_{\nu}| + \Sigma_0(0) - \Sigma_{\nu}(\varepsilon_{\nu}) \approx |\varepsilon_{\nu}| + \delta E_1(T) + \delta E_2(T), \tag{9}$$

$$\delta E_1(T) = \frac{I^2 S_A^2}{\varepsilon_{\varkappa}^3} \sum_{\alpha\beta} v_{\varkappa}^{\alpha} v_{\varkappa}^{\beta} \langle \nu | \hat{p}_{\alpha} \hat{p}_{\beta} | \nu \rangle, \tag{10}$$

$$\delta E_2(T) = I^2 \sum_{\alpha\beta q} \frac{v_{\mathbf{q}}^{\alpha} v_{\mathbf{q}}^{\beta}}{(\varepsilon_{\mathbf{q}} + \Delta_0)^3} \Phi(\mathbf{q}) \langle \nu | p_{\alpha} p_{\beta} | \nu \rangle \tag{11}$$

($\hbar = 1$, $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$, $\mathbf{v}_{\mathbf{q}} = \partial\varepsilon_{\mathbf{q}} / \partial\mathbf{q}$). Вклад (10) соответствует приближению среднего поля (ПСП), а вклад (11) описывает влияние спиновых флуктуаций. С ростом температуры δE_1 уменьшается из-за уменьшения S_A, а δE_2 растет. Для модели водородоподобной примеси имеем

$$\langle \nu | p_{\alpha} p_{\beta} | \nu \rangle = \frac{2m}{3} \mathrm{Ry}\, \delta_{\alpha\beta}, \quad \mathrm{Ry} \equiv |\varepsilon_{\nu}|, \tag{12}$$

где m — эффективная масса в точке $\mathbf{k} = 0$. Тогда мы получаем

$$\delta E_1(T) = \frac{2m}{3} v_{\varkappa}^2 I^2 S_A^2 / \varepsilon_{\varkappa}^3 \sim \Delta_0 \frac{\mathrm{Ry}}{W} S_A^2(T) / S^2. \tag{13}$$

Если вектор $\varkappa$ соединяет экстремумы зоны проводимости (например, простые решетки в приближении ближайших соседей), то $\mathbf{v}_\varkappa = 0$, и в ПСП ненулевой вклад в $\delta E(T)$ возникает только в следующих порядках по λ, т. е. является малым для мелких уровней. Вклад (10) заведомо отличен от нуля для АФМП со спиральной магнитной структурой, например $ZnCr_2Se_4$, $HgCr_2S_4$ [2].

В силу малости знаменателя в (11) величина $\delta E_2(T)$ определяется поведением функции $\Phi(\mathbf{q})$ при малых q. Рассмотрим спин-волновую область температур $T \ll T_N$ (T_N — температура Нееля). Используя представление Гольштейна—Примакова и выполняя каноническое $u - v$-преобразование (ср. с [5]), находим

$$\Phi(\mathbf{q}) \approx q \left(\frac{c_1 N \mathbf{q}}{|J_0 - J_\varkappa|} + \frac{2c_2 N_{\varkappa-\mathbf{q}}}{|J_0 + J_{2\varkappa} - 2J_\varkappa|} \right), \tag{14}$$

где $J_\mathbf{q}$ — Фурье-образы интегралов гейзенберговского обмена, $N_\mathbf{q} = N(\omega_\mathbf{q})$ — бозевская функция распределения, $\omega_\mathbf{q}$ — магнонная частота, причем $\omega_\mathbf{q} = c_1 q$, $\omega_{\varkappa-\mathbf{q}} = c_2 q \; (q \to 0)$. Подставляя (12), (14) в (11), получаем

$$\delta E_2(T) = \frac{8m^2}{\pi^2} I^2 \Omega_0 \,\mathrm{Ry} \left(\frac{c_1 K(T/T_1^*)}{|J_0 - J_\varkappa|} + \frac{2c_2 K(T/T_2^*)}{|J_0 + J_{2\varkappa} - 2J_\varkappa|} \right), \tag{15}$$

где Ω_0 — объем элементарной ячейки,

$$T_i^* = c_i (2m\Delta_0)^{1/2} \sim T^* = T_N \frac{|I|S}{W},$$

$$K(\tau) = \int\limits_0^\infty \frac{dx x^5}{(x^2+1)^3} \frac{1}{\exp(x/\tau) - 1} \approx \begin{cases} 120\zeta(6)\tau^6, & \tau \ll 1, \\ \dfrac{3\pi}{16}\tau, & \tau \gg 1. \end{cases} \tag{16}$$

Таким образом, флуктуационный вклад в энергию активации пропорционален T^6 при $T \ll T^*$ и T при $T^* \ll T \ll T_N$.

В целом картина движения примесного уровня относительно края зоны проводимости выглядит следующим образом. Если $\delta E_1 \neq 0$, энергия активации сначала уменьшается с ростом T, т. е. проявляет аномальное поведение по сравнению со случаем ФМП [2, 3], имеет минимум при $T \to T_N (|I|S/W)^{3/2}$, (мы учли, что в спин-волновой области $S_A(0) - S_A(T) \sim \sim (T/T_N)^2$) и затем возрастает. Если $\mathbf{v}_\varkappa = 0$ и в то же время примесные уровни являются мелкими в смысле условия (8), зависимость $\delta E(T)$ практически всегда определяется флуктуационным вкладом и пренебрежимо мала при $T \ll T^*$.

При определении энергии активации из экспериментальной температурной зависимости сопротивления $\rho(T) \sim \exp(\delta E/T)$ линейный вклад в δE не выделяется и интерпретируется как увеличение предэкспоненциального множителя. Оно должно проявляться как искривление графика зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ при $T \sim T^*$ Возможно, именно такова природа отклонения $\lg \rho \, (1/T)$ от линейной зависимости, наблюдаемого в некоторых АФМП при достаточно низких температурах (NiO, легированный Li [6], Cr_2O_3 [1]).

Исследование вклада (11) при высоких температурах (вне спин-волновой области) затруднительно из-за отсутствия интерполяционных формул для спиновых корреляторов. Отметим лишь, что при переходе через точку Нееля значения последних при малых q резко изменяются, что должно приводить к изменению энергии активации. Такое изменение наблюдается в ряде АФМП [1, 2], но масштаб эффекта много больше, чем следует из нашего рассмотрения. Можно, по-видимому, сделать вывод, что соответствующие примесные уровни не являются мелкими.

2. Случай сильного s—d-обмена

Из результатов предыдущего раздела следует, что относительная роль флуктуационных эффектов по сравнению с ПСП наиболее существенна в случае $|I|S \ll W$ и ослабляется с ростом $|I|$. Можно ожидать, что в обратном случае $|I|S \gg W$ (который, по-видимому, описывает некоторые окислы и сульфиды переходных металлов) поведение $\delta E(T)$ будет удовлетворительно описываться ПСП во всей антиферромагнитной области.

Для нахождения электронного спектра в пределе $|I| \to \infty$ введем, как и в [5], новые электронные операторы в локальной системе координат

$$d^+_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(c^+_{\mathbf{k}+\varkappa/2\uparrow} + \sigma c^+_{\mathbf{k}-\varkappa/2\downarrow}\right) \tag{17}$$

и перейдем от них к многоэлектронным X-операторам, в представлении которых гамильтониан H_{sd} диагонален. При вычислении функции Грина операторов $X^{\alpha\beta}_\nu$, определенных, как в (4), методом уравнений движения, пренебрежем флуктуациями спиновых операторов и оборвем цепочку на втором этапе, сохраняя в возникшей сумме только члены с $\nu''=\nu$. Это позволяет получить для электронной энергии замкнутое квадратное уравнение. В результате имеем

$$\left.\begin{aligned} E_\nu &= \frac{1}{2S+1}\left[\theta_\nu(S+1) \pm \left(\theta^2_\nu S^2_A + \tau^2_\nu\left[(S+1)^2 - S^2_A\right]\right)^{1/2}\right], \quad I \to +\infty,\\ E_\nu &= \frac{1}{2S+1}\left[\theta_\nu S \pm \left(\theta^2_\nu S^2_A + \tau^2_\nu\left[S^2 - S^2_A\right]\right)^{1/2}\right], \quad I \to -\infty, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

$$\left.\begin{aligned} \theta_\nu,\ \tau_\nu &= \frac{1}{2}\left[\varepsilon_\nu\left(\frac{\varkappa}{2}\right) \pm \varepsilon_\nu\left(-\frac{\varkappa}{2}\right)\right],\\ \varepsilon_\nu(\mathbf{q}) &= \sum_{\nu'} \varepsilon_{\nu'} |(\nu\nu'|\mathbf{q})|^2 = \langle\nu| e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} H_0 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} |\nu\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Функция $\varepsilon_\nu(\mathbf{q})$ может быть найдена, если известно решение одноэлектронной примесной задачи. При $|\nu\rangle = |\mathbf{k}\rangle$ формулы (18) переходят в соответствующие результаты [5]. Как следует из последних, сдвиг края зоны с температурой может быть как красным, так и синим в зависимости от закона дисперсии. Поэтому и величина δE может как уменьшаться, так и увеличиваться с ростом T. При этом в отличие от случая слабого обмена зависимость будет, по-видимому, монотонной. Отметим, что результаты этого раздела справедливы не только для мелких уровней.

3. Ферримагнитный полупроводник

Рассмотрим двухподрешеточный ферримагнитный полупроводник со спиновой конфигурацией

$$\langle S^z_i\rangle = \frac{1}{2}\left[S_1\left(1+e^{i\varkappa\mathbf{R}_i}\right) - S_2\left(1-e^{i\varkappa\mathbf{R}_i}\right)\right], \quad e^{i\varkappa\mathbf{R}_i} = \pm 1. \tag{20}$$

Гамильтониан s—d-обмена в этом случае имеет вид

$$\begin{aligned} H_{sd} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{kq}} \Big\{ &\left[I_1\left(S^+_{1\mathbf{q}} + S^+_{1\varkappa+\mathbf{q}}\right) + I_2\left(S^-_{2\mathbf{q}} - S^-_{2\varkappa+\mathbf{q}}\right)\right] c^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + \text{э. с.} + \\ &+ \sum_\sigma \sigma\left[I_1\left(S^z_{1\mathbf{q}} + S^z_{1\varkappa+\mathbf{q}}\right) - I_2\left(S^z_{2\mathbf{q}} - S^z_{2\varkappa+\mathbf{q}}\right)\right] c^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}\Big\}, \end{aligned} \tag{21}$$

где $I_{1,2}$ — s—d-обменные параметры для подрешеток 1 и 2. Вычисление электронных функций Грина в ν-представлении с точностью до членов второго порядка дает (ср. с [5])

$$G^\sigma_\nu(E) = \left[E - \varepsilon_\nu + \frac{1}{2}\sigma R - \Sigma^\sigma_\nu(E)\right]^{-1} \qquad R = I_1\langle S^z_1\rangle - I_2\langle S^z_2\rangle, \tag{22}$$

$$\Sigma_{\nu}^{\sigma}(E)=\frac{1}{4}\sum_{\mu\mathbf{q}}\left\{|(\nu\mu|\mathbf{q})|^2\left[\frac{\left\langle\left(I_1S_{1-\mathbf{q}}^{-\sigma}+I_2S_{2-\mathbf{q}}^{\sigma}\right)\left(I_1S_{1\mathbf{q}}^{\sigma}+I_2S_{2\mathbf{q}}^{-\sigma}\right)\right\rangle}{E-\varepsilon_{\mu}-\frac{1}{2}\sigma R}+\right.\right.$$

$$\left.+\frac{\left\langle\left(I_1\delta S_{1-\mathbf{q}}^{z}-I_2\delta S_{2-\mathbf{q}}^{z}\right)\left(I_1\delta S_{1\mathbf{q}}^{z}-I_2\delta S_{2\mathbf{q}}^{z}\right)\right\rangle}{E-\varepsilon_{\mu}+\frac{1}{2}\sigma R}\right]+|(\nu\mu|\varkappa+\mathbf{q})|^2\times$$

$$\left.\times\left[\frac{\left\langle\left(I_1S_{1-\mathbf{q}}^{-\sigma}-I_2S_{2-\mathbf{q}}^{\sigma}\right)\left(I_1S_{1\mathbf{q}}^{\sigma}-I_2S_{2\mathbf{q}}^{-\sigma}\right)\right\rangle}{E-\varepsilon_{\mu}-\frac{1}{2}\sigma R}+\frac{\left\langle\left(I_1S_{1-\mathbf{q}}^{z}+I_2S_{2-\mathbf{q}}^{z}\right)\left(I_1S_{1\mathbf{q}}^{z}+I_2S_{2\mathbf{q}}^{z}\right)\right\rangle}{E-\varepsilon_{\mu}+\frac{1}{2}\sigma R}\right]\right\}. \quad (23)$$

Наличие спинового расщепления R приводит к радикальному отличию поведения электронного спектра от случая АФМП и качественному сходству со случаем ФМП [3] с заменой $2I\langle S^z\rangle\to R$. В частности, при низких температурах энергия активации растет как $T^{5/2}$, далее рост убыстряется и максимальная глубина примесного уровня достигается при $T=T_c$. При этом абсолютная величина сдвига значительно больше, чем для АФМП.

Литература

[1] *Метфессель З., Маттис Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 406 с.
[2] *Нагаев Э. Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
[3] *Ирхин В. Ю., Кацнельсон М. И.* ФТТ, 1984, т. 26, № 10, с. 3055—3062.
[4] *Auslender M. I., Irkhin V. Yu.* Z. Phys. B, 1985, vol. 61, N 2, p. 129—134.
[5] *Ирхин В. Ю.* ФТТ, 1986, т. 28, № 10, с. 3066—3073.
[6] *Bosman A. J., Crevecoeur C.* Phys. Rev., 1966, vol. 144, N 2, p. 763—770.

Институт физики металлов
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
18 ноября 1987 г.