Физика твердого тела, 1997, том 39, № 2

Междуионное обменное взаимодействие в системах $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$

© *С.В. Мельничук, Я.М. Михайлевский, А.И. Савчук, Д.Н. Трифоненко*

Черновицкий государственный университет,
274012 Черновцы, Украина

*(Поступила в Редакцию 10 марта 1996 г.
В окончательной редакции 3 сентября 1996 г.)*

Исследован интеграл сверхобменного взаимодействия J_{NN} в полумагнитных полупроводниках типа $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$, где в качестве магнитной компоненты M рассматриваются ионы Mn, Fe, Co. Расчеты выполнены в рамках многочастичной теории Рака с учетом основных орбитальных состояний ионов M в кубическом кристалле. Результаты проведенного расчета сравниваются с уже известными экспериментальными данными и с результатами проведенного исследования температурной зависимость фарадеевского вращения. Показано, что механизм сверхобмена позволяет объяснить корреляцию критических значений x^* для систем $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x}Fe_xTe$, при которых междуионное взаимодействие становится существенным.

1. Ряд уникальных свойств полумагнитных полупроводников (ПМП) типа $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ (где M = Mn, Fe, Co) определяется обменным взаимодействием между локализованными магнитными моментами и спинами зонных носителей [1]. Кроме указанного взаимодействия в данных системах существует также междуионное обменное взаимодействие. При низких концентрациях ($x < 0.001$) взаимодействие между магнитными ионами можно не учитывать и рассматривать их как изолированные центры, основные состояния которых определяются симметрией соответствующего кристаллического поля. При увеличении концентрации магнитной компоненты обменное взаимодействие приводит к возникновению кластеров. Природа и величина обменного интеграла J_{NN}, который связывает ближайшие магнитные ионы кластера, являются предметом экспериментальных исследований по рамановскому рассеиванию, намагниченности в магнитных полях, неупругому рассеиванию нейтронов, теплоемкости [2]. Обменное взаимодействие ионов в кластере описывается, как правило, гамильтонианом Гейзенберга $H = -\sum_{ij} J_{ij}S_iS_j$. Вклад в обменный интеграл J обусловлен как прямым d–d-взаимодействием, так и рядом других непрямых процессов. Поскольку перекрытие волновых функций $3d$-ионов является слабым для данных материалов, прямой обмен малоэффективен. Среди непрямых механизмов обмена выделяют сверхобмен между магнитными ионами через промежуточный немагнитный атом, механизм Бломбергена–Роуланда (БР), который обусловлен виртуальными междузонными процессами, и механизм Рудермана–Киттеля–Косуя–Иосида (РККИ) — взаимодействие магнитных моментов через свободные носители заряда. Если механизм БР является существенным для узкощелевых материалов, а механизм РККИ — для металлов, то для широкозонных ПМП наиболее существен сверхобмен [3].

В гамильтониане Гейзенберга учитывается, как правило, обменная часть кулоновского взаимодействия для случая двух электронов, находящихся в S-состоянии [4]. После появления методики Рака [5] в теории сильномагнитных материалов модель Гейзенберга была обобщена на случай многоэлектронных атомов с учетом их орбитальных состояний [6,7].

В данной работе считается, что магнитные ионы (Mn^{2+}, Co^{2+} и Fe^{2+}) в ПМП находятся в основных орбитальных состояниях в кристаллическом поле T_d симметрии и связаны сверхобменным взаимодействием через немагнитные анионы Te, Se или S. Для определения интеграла сверхобменного взаимодействия J_{NN} используется метод, который развит и детально описан в [8].

Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными для интеграла обмена, известными из литературы и измеренными с помощью эффекта Фарадея для $Cd_{1-x}Fe_xTe$.

2. В полупроводниковых твердых растворах $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ атом магнитной компоненты M замещает катион A и находится в кристаллическом поле, которое создается главным образом немагнитными анионами ближайшего окружения (рис. 1). Наименьшее расстояние между магнитными ионами M–M равно половине постоянной решетки $a/2$. Выделим в кристаллической решетке систему M–B–M и рассмотрим сверхобменное взаимодействие магнитных ионов M через немагнитный ион B. Многоэлектронные состояния изолированных атомов рассмотрим в приближении рассел-саундерсовской связи. Тогда квантовые состояния атома с N электронами на $3d$-оболочке конфигурации l^N описываются набором квантовых чисел SLM_SM_L. В результате действия кристаллического поля имеет место расщепление хундовского основного состояния изолированного атома на кристаллические термы Γ_γ,

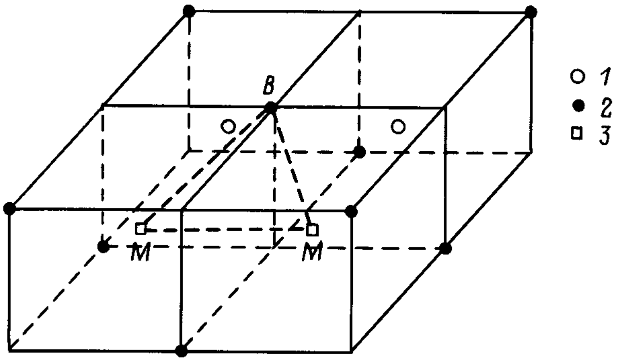

Рис. 1. Пространственное расположение ближайших магнитных ионов в кристаллической решетке со структурой сфалерита. *1* — катион, *2* — анион, *3* — магнитный ион.

волновые функции которых

$$\Psi(SM_S\alpha\Gamma_\gamma) = \sum_{M_L} C^{\alpha\Gamma_\gamma}_{LM_L}\Psi\left(nl^N SLM_SM_L\right). \qquad (1)$$

Коэффициенты $C^{\alpha\Gamma_\gamma}_{LM_L}$ для различных атомных состояний и кристаллических полей приведены в [9].

Прямым взаимодействием электронов магнитных атомов будем пренебрегать и учтем в качестве возмущения системы двух магнитных атомов, которые находятся в основном состоянии, обменную часть кулоновского взаимодействия между электронами ионов M и B. В терминах оператора антисимметризации [10] это соответствует учету перестановок $P_{i\alpha}P_{j\beta}$ (i, j относятся к магнитным центрам, α, β — к немагнитному центру B). Если рассматривать только основные состояния магнитных ионов (механизм Ямашита–Кондо) и пренебречь возможностью их переходов в возбужденные состояния (механизмы Слеттера и Крамерса–Андерсона), то для оператора получим выражение [8]

$$W = \sum_{d_1d_2d\delta} I(1d_1d_2d\delta)R^{1d_1}_{\chi_1}R^{1d_2}_{\chi_2}\Big(V^1(\mathbf{S}_1)\,V^2(\mathbf{S}_2)\Big) \times\Big[V^{d_1}(\Gamma_1)\times V^{d_2}(\Gamma_2)\Big]^d_\delta, \qquad (2)$$

где $0 \leqslant d_1 \leqslant 2L_1$, $0 \leqslant d_2 \leqslant 2L_2$, $|d_1-d_2| \leqslant d \leqslant d_1+d_2$, $V^d(J)$ — единичные неприводимые тензорные операторы ранга d, R^{1d}_χ — параметры Рака,

$$R^{1d}_\chi = \sum_{L_1S_1} 3N[d][L][S]G^{LS}_{L_1S_1}(-1)^{L_1+L+l+d+S_1+S+3/2} \times\begin{Bmatrix} l & l & d\\ L & L & L_1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1\\ S & S & S_1\end{Bmatrix}, \qquad (3)$$

$\{\cdots\}$ — $6j$-символы Вигнера, $G^{LS}_{L_1S_1}$ — генеалогические коэффициенты [11], $[d]=2d+1$,

$$I(1d_1d_2d\delta) = \sum_{\delta_1,\delta_2,\delta_0}\begin{bmatrix} d_1 & d_2 & d\\ \delta_1 & -\delta_2 & \delta\end{bmatrix} \times R^{10}_{\chi_0}E^{d_10}_{\delta_1\delta_0}(\mathbf{R}_1)E^{d_20}_{\delta_2-\delta_0}(\mathbf{R}_2), \qquad (4)$$

$[\cdots]$ — коэффициенты Клебша–Гордона, индексы χ_0, χ символизируют учет основного состояния немагнитного и магнитного ионов соответственно,

$$E^{d_10}_{\delta_1\delta_0}(\mathbf{R}_1) = \sum_{\substack{m_0,m_0'\\ m_1,m_1'}}(-1)^{l_0+m_0+l_1+m_1}\begin{pmatrix} l_1 & d_1 & l_1\\ m_1 & -\delta_1 & -m_1'\end{pmatrix} \times\begin{pmatrix} l_0 & 0 & l_0\\ m_0 & -\delta_0 & -m_0'\end{pmatrix}\left\langle l_1m_1l_0m_0\left|\frac{e^2}{r_{i\alpha}}P_{i\alpha}\right|l_1m_1'l_0m_0'\right\rangle, \qquad (5)$$

$$E^{d_20}_{\delta_2\delta_0}(\mathbf{R}_2) = \sum_{\substack{m_0,m_0'\\ m_2,m_2'}}(-1)^{l_0+m_0+l_2+m_2}\begin{pmatrix} l_2 & d_2 & l_2\\ m_2 & -\delta_2 & -m_2'\end{pmatrix} \times\begin{pmatrix} l_0 & 0 & l_0\\ m_0 & -\delta_0 & -m_0'\end{pmatrix}\langle l_2m_2l_0m_0\,|P_{j\beta}|\,l_2m_2'l_0m_0'\rangle, \qquad (6)$$

$\left\langle l_1m_1l_0m_0\left|\frac{e^2}{r_{i\alpha}}P_{j\alpha}\right|l_1m_1'l_0m_0'\right\rangle$ — двухцентровые обменные интегралы, которые берутся на одноэлектронных волновых функциях, $\langle l_2m_2l_0m_0\,|P_{j\beta}|\,l_2m_2'l_0m_0'\rangle$ — соответствующие интегралы перекрытия.

Оператор (2) является достаточно общим. Он учитывает кроме изотропного обменного взаимодействия различные анизотропные вклады как орбитального,

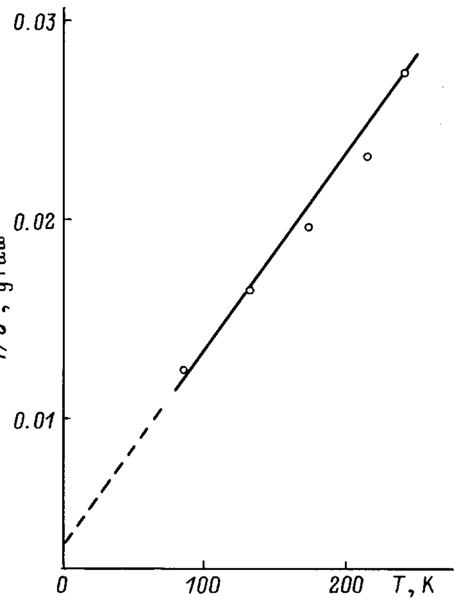

Рис. 2. Зависимость обратной величины угла фарадеевского вращения в кристалле $Cd_{0.97}Fe_{0.03}Te$ от температуры. $H = 15$ kOe, $d = 0.1$ cm, $E/E_0 = 0.9$.

Интегралы сверхобменного взаимодействия J_{NN} (K)

Материал	M					
	Mn		Fe		Co	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент
CdMTe	6.6	6.2	26.7	—	—	—
CdMSe	9.6	7.6, 8.1	24.8	19.0	44.2	37.0
CdMS	7.2	9.7, 11.0	18.3	—	26.0	—
ZnMSe	15.0	12.3	25.5	22.3	56.3	49.5
ZnMS	19.4	16.1	31.2	> 22.0	53.5	47.5

спинового, так и смешанного типов, которые не будем учитывать в данной работе. Выделим наиболее важную изотропную часть обменного взаимодействия в операторе (2) и найдем диагональные матричные элементы данного оператора на волновых функциях основных состояний (1) пары магнитных ионов [8]. Тогда интеграл сверхобмена в системе M–B–M примет вид

$$J_{NN} = \frac{I(10000)\left(R_{\chi}^{10}\right)^2}{(2S+1)} \times \left(1 + \sum_{\substack{d_1 d_2 \\ d\ \delta}} \frac{I(1d_1d_2d\delta) R_{\chi}^{1d_1} R_{\chi}^{1d_2}}{I(10000)\left(R_{\chi}^{10}\right)^2} \left(Q_{\delta}^{d}\right)_{\Gamma_\gamma \Gamma_\gamma}\right), \quad (7)$$

Γ_γ — неприводимое представление, характеризующее основное состояние соответствующего магнитного иона в кристаллическом поле. В случае Mn^{2+} это будет полносимметричное состояние ${}^6A_1$, в случае Co^{2+} — ${}^3A_2$, а в случае Fe^{2+} — ${}^5E$,

$$\left(Q_{\delta}^{d}\right)_{\Gamma_\gamma \Gamma_\gamma} = \sum_{\substack{\delta_1 \delta_2 \\ m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} C_{L_1 m_1}^{\Gamma_\gamma} C_{L_1 m_1'}^{\Gamma_\gamma} C_{L_2 m_2}^{\Gamma_\gamma} C_{L_2 m_2'}^{\Gamma_\gamma} \times (-1)^{d_1 - d_2 + \delta + L_1 + L_2 - m_1 - m_2} \sqrt{2d+1} \begin{pmatrix} d_1 & d_2 & d \\ \delta_1 & \delta_2 & \delta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} L_1 & d_1 & L_1 \\ -m_1 & \delta_1 & m_1' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_2 & d_2 & L_2 \\ -m_2 & \delta_2 & m_2' \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$I(1d_1d_2d\delta)$ дается выражением (4).

3. На основании выражений (7), (8) проведены численные расчеты для ряда ПМП. Кулоновские интегралы и интегралы перекрытия рассчитывались на одноэлектронных волновых слэттеровских функциях, радиальная часть которых [12] есть

$$R_n(r) = A r^{n^*-1} e^{-\xi r}, \quad (9)$$

A — константа нормировки. Для упрощения численных расчетов радиальные части волновых функций (9) аппроксимировались набором гауссовых функций

$$R_n(r) = \sum_i c_i \varphi_i(r), \qquad \varphi_i(r) = r^{n-1} e^{-\alpha_i r^2}. \quad (10)$$

Коэффициенты c_i и параметры α_i определялись по методике [12], а $3j$-, $6j$-символы Вигнера и генеалогические коэффициенты $G_{L_1 S_1}^{LS}$ были взяты из [11]. Как показывают численные расчеты, из набора величин $I(1d_1d_2d\delta)$ максимальными являются $I(10\,000)$, что согласуется с известным "замораживанием" орбитальных моментов в кристаллическом поле [4]. Результаты расчетов J_{NN} в различных ПМП приведены в таблице.

Как видно из расчетов, величина J_{NN} существенно зависит от типа магнитных ионов и возрастает в ряде Mn–Fe–Co, что находится в неплохом согласии с экспериментальными данными, взятыми из обзора [2]. Очевидно, величину J_{NN} определяют количество электронов на $3d$-оболочке и тип орбитального состояния.

4. Экспериментальные значения J_{NN}, приведенные в таблице, получены различными методами. Представляет интерес измерить константу междуионного обменного взаимодействия сравнительно малоизвестным методом экстраполяции температурной зависимости фарадеевского вращения в ПМП. В соответствии с [13] угол фарадеевского вращения θ_F в ПМП типа $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ для области высоких температур T и низких магнитных полей H аналитически можно описать соотношением

$$\theta_F = \frac{F_0 d}{2\hbar c} \frac{\beta - \alpha}{g_m \mu_B} \frac{C_0 x}{T + \theta_0 x} H \frac{E^2}{\left(E_0^2 - E^2\right)^{3/2}}, \quad (11)$$

где F_0 — константа, зависящая от силы осциллятора экситонного перехода, E_0 — энергия перехода на экситонный уровень, E — энергия фотонов, g_m — фактор спектроскопического расщепления электронов магнитного иона M, μ_B — магнетон Бора, α, β — интегралы обменного взаимодействия ионов M с электронами и дырками соответственно, C_0 и θ_0 — константы в закономерности Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости.

Из выражения (11) следует, что температурная зависимость эффекта Фарадея определяется таковой в сомножителе $C_0x/(T + \theta_0 x)$ и зависимостью от температуры энергии экситона E_0. Влияние изменения с температурой величины E_0 на $\theta_F(T)$ можно свести к минимуму, если использовать данные для θ_F, измеренные при постоянном отношении E/E_0. В этом случае, как это показано в [14], температурная зависимость θ_F полностью отражает зависимость намагниченности магнитной подсистемы в ПМП от температуры.

Приведенный на рис. 2 пример температурной зависимости обратной величины фарадеевского вращения для образца $Cd_{1-x}Fe_xTe$ с $x = 0.03$ демонстрирует, что в интервале температур $70 < T < 250$ K имеет место выполнение закономерности Кюри–Вейсса. Путем экстраполяции линейного участка получено значение параметра $\theta_0 x = -(35\pm3)$ K. В свою очередь на основе известного выражения

$$\theta_F = -\frac{8S(S+1)J_{NN}}{k_B}, \qquad (12)$$

где $S = 2$ в исследуемом случае для иона Fe^{2+}, находим константу обменного взаимодействия между этими ионами $J_{NN} = 24.3 \pm 2$ K, что находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета (см. таблицу).

Более сложный характер имеет температурная зависимость фарадеевского вращения для $Cd_{1-x}Fe_xTe$ в низкотемпературном интервале $4.2 < T < 70$ K (рис. 3). Ранее нами уже отмечались [15] особенности $\theta_F(T)$ в области гелиевых температур, обусловленные ван-флековским парамагнетизмом Fe-содержащих ПМП.

Если в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, по данным исследования эффекта Фарадея [16], критическое значение x^*, при котором обменное взаимодействие между ионами становится существенным, составляет

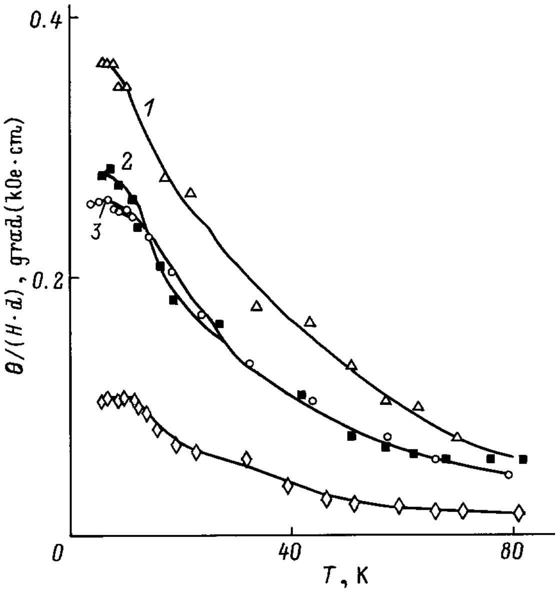

Рис. 3. Температурная зависимость константы Верде для кристаллов $Cd_{1-x}Fe_xTe$ различного состава. x: *1, 2* — 0.03; *3* — 0.01; *4* — 0.05. E (eV): *1, 3* — 1.512; *2, 4* — 1.494.

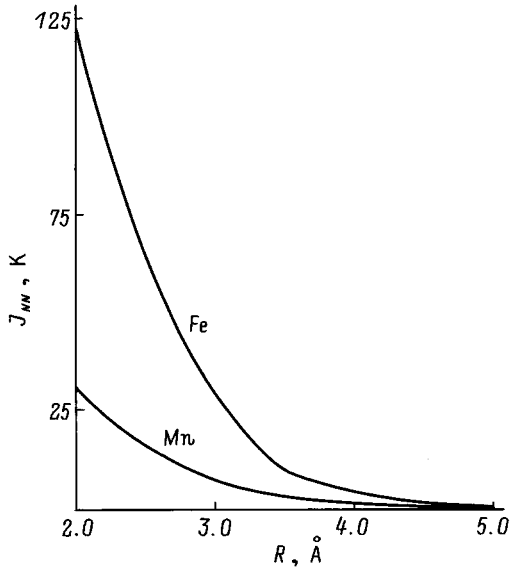

Рис. 4. Зависимость интеграла J_{NN} от расстояния между магнитными ионами.

примерно 0.3, то для $Cd_{1-x}Fe_xTe$, согласно нашим исследованиям, обменное взаимодействие существенно уже при $x^* \approx 0.03$. Другими словами, обмен Fe–Fe при заданном расстоянии между магнитными ионами значительно больше обмена Mn–Mn при том же расстоянии. Приведенные в таблице результаты справедливы для фиксированного расстояния между ионами M–B–M. Интересным представляется расчет зависимости величины J_{NN} от расстояния между магнитными центрами. На рис. 4 приведен результат такого расчета для величин сверхобменного интеграла систем Fe–Te–Fe и Mn–Te–Mn в зависимости от расстояния между магнитными ионами. Для расстояния порядка $a/2$ отношение интегралов сверхобменного взаимодействия J^{Fe}_{NN}/J^{Mn}_{NN} составляет величину ≈ 3.

Таким образом, тенденция возрастания J_{NN} по ряду Mn–Fe–Co и количественная близость экспериментальных и расчетных значений J_{NN} для различных материалов и магнитных ионов доказывают, что сверхобменное взаимодействие между магнитными ионами через немагнитный анион является основым обменным взаимодействием в данных материалах. Подход позволяет также оценить величину J_{NN} для различных концентраций магнитной компоненты в ПМП $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$.

Список литературы

[1] Полумагнитные полупроводники / Пер. с англ.; Под ред. Я. Фурдыны, Я. Косута. Мир, М. (1992). 496 с.
[2] A. Twardowski. Phys. Scripta **39**, 124 (1991).
[3] B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, H.E. Carlson. Phys. Rev. **B37**, *8*, 4137 (1988).

[4] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
[5] J. Racah. Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).
[6] Ю.П. Ирхин. ЖЭТФ **50**, 379 (1966).
[7] В.В. Дружинин, Ю.П. Ирхин. ЖЭТФ **51**, 1856 (1966).
[8] А.С. Москвин. ФТТ **12**, *11*, 3208 (1970).
[9] А.М. Леушин. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. Наука, М. (1968). 142 с.
[10] М.В. Еремин, А.А. Корниенко, А.М. Леушин. ФТТ **14**, *2*, 378 (1972).
[11] Ш.Л. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. М. (1977). 319 с.
[12] K. Ohata, H. Taketa, S. Huzinaga. J. Phys. Jap. **21**, 2306 (1966).
[13] D.U. Bartholomew, J.K. Furdyna, A.K. Ramdas. Phys. Rev. **B34**, 6943 (1986).
[14] Oh. Eunsoon, D.U. Bartholomew, A.K. Ramdas, J.K. Furdyna, U. Debska. Phys. Rev. **B38**, *18*, 13183 (1988).
[15] A.I. Savchuk, B.E. Derkach, O.R. Klichuk, P.I. Nikitin. IEEE Trans. Magn. **28**, *5*, 3246 (1992).
[16] П.И. Никитин, А.И. Савчук. УФН **160**, *11*, 167 (1990).