

## ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ С ГИГАНТСКИМ СИНИМ СДВИГОМ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

Э.Л.Нагаев

Гигантский синий сдвиг края оптического поглощения в некоторых ферромагнитных полупроводниках объяснен доминирующей ролью межзонного  $s-d$ -обмена. Предсказаны некоторые эффекты, которые могут наблюдаться в таких полупроводниках (антиферронные состояния и т. д.).

Как правило, при понижении температуры ферромагнитные полупроводники обнаруживают гигантский красный сдвиг края оптического поглощения (см. обзор [1]). Грубо качественно его можно объяснить зеemannовским расщеплением электронных энергетических зон по спину в молекулярном поле намагниченного кристалла. Так как одна из подзон проводимости сдвигается вниз, а одна из валентных подзон — вверх, щель между ними с ростом намагниченности сужается. Намагниченность кристалла влияет на состояния носителей тока из-за их обменного взаимодействия с локализованными  $d$ - или  $f$ -электронами магнитных атомов ("внутризонный  $s-d$ -обмен").

Казалось бы, что эффект, имеющий столь простую природу, должен был бы быть универсальным для ферромагнитных полупроводников. Поэтому представляется аномальным гигантский синий сдвиг края поглощения, обнаруженный в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  [2]. В настоящей работе предложено объяснение этого эффекта, основанное на том, что в некоторых случаях доминирующую роль играет не внутризонный, а межзонный  $s-d$ -обмен, вызывающий виртуальные переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. Как известно, взаимодействие между двумя энергетическими термами приводит к их отталкиванию. Подобно внутризонному, межзонный  $s-d$ -обмен усиливается при установлении ферромагнитного порядка. Поэтому усиливается и вызванное им отталкивание между валентной зоной и зоной проводимости, т. е. щель  $\mathcal{E}_g$  между ними увеличивается. Таким образом, межзонный  $s-d$ -обмен работает в направлении, противоположном внутризонному.

Как правило, межзонный обмен слабее  $s-d$ -обмена в зоне проводимости, хотя и сильнее  $s-d$ -обмена в валентной зоне. Это связано с тем, что электроны проводимости, в основном, движутся по магнитным катионам, в то время как электроны валентной зоны — по немагнитным анионам. Однако по каким-то причинам  $s-d$ -обмен в зоне проводимости может оказаться слабым (например, если зона проводимости возникает в результате гибридизации состояний с противоположными знаками интеграла обмена с локализованными  $d$ -электронами). Именно в таких случаях и должен наблюдаться синий сдвиг. Полупроводники с синим сдвигом должны обладать специфическими свойствами, резко отличными от свойств полупроводников с красным сдвигом. Некоторые из них указаны ниже.

В рассматриваемом случае гамильтониан  $s$ - $d$ -модели записывается в виде

$$\mathcal{H} = \sum \epsilon_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} + \sum h_k c_{k\sigma}^* c_{k\sigma} - A \sum (S_{q^s})_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^* a_{k-q\sigma'} - G \sum (S_{q^s})_{\sigma\sigma'} [a_{k\sigma}^* c_{k-q\sigma'} + c_{k\sigma}^* a_{k-q\sigma'}] S_q = \frac{1}{N} \sum S_g e^{iqg}, \quad (1)$$

где  $a_{k\sigma}^*$ ,  $a_{k\sigma}$  и  $c_{k\sigma}^*$ ,  $c_{k\sigma}$  — соответственно операторы рождения и уничтожения электрона проводимости и валентной зоны с квазиимпульсом  $k$  и проекцией спина  $\sigma$ ,  $s$  — спин электрона,  $S_g$  — спин магнитного атома  $g$ ,  $N$  — их число. Считается, что ширина  $W_c$ ,  $W_v$  зон проводимости и валентной велика по сравнению с интегралом  $s$ - $d$ -обмена в зоне проводимости  $A$  и межзонным  $G$ , а также с шириной энергетической щели  $\mathcal{E}_g$ .

Вдали от точки Кюри в главном приближении по  $G/W$  в гамильтониане (1) достаточно учесть лишь члены с  $q = 0$ . Такой гамильтониан диагонализуется точно:

$$\tilde{\epsilon}_{k\sigma}^{\pm}(0) = \frac{h_k + \epsilon_{k\sigma}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_k - \epsilon_{k\sigma}}{2}\right)^2 + \zeta^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{k\sigma} = \epsilon_k - AS_0^Z \sigma; \quad \zeta = \frac{GS_0^Z}{2}$$

(верхний знак в (2) соответствует зоне проводимости, нижний — валентной). В случае геликоидального упорядочения с произвольным вектором  $Q$  при  $A = 0$  из (1) получается независимо от  $\sigma$

$$\tilde{\epsilon}_k^{\pm}(Q) = \frac{h_k + \epsilon_k + Q}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_k - \epsilon_k + Q}{2}\right)^2 + \zeta^2}. \quad (3)$$

Согласно (3), межзонный обмен, в отличие от внутризонного, не вызывает зеемановского расщепления зон при ферромагнитном упорядочении ( $Q = 0$ ).

Как видно из (2), если доминирует внутризонный обмен, энергетическая щель  $\mathcal{E}_g(T)$  при установлении ферромагнитного упорядочения сужается на  $AS/2$ , где  $S$  — спин магнитного атома. В противоположном пределе  $A \rightarrow 0$  необходимо учитывать, что в кристалле с ферромагнитным упорядочением дно зоны проводимости и максимум валентной зоны должны лежать при одном и том же значении  $k$ . Это следует из требования, чтобы при  $T = 0$  энергия магнитного упорядочения, вызванного сверхобменом через электроны валентной зоны [3]

$$\mathcal{E}_M = \sum_{k\sigma} [h_k - \tilde{\epsilon}_k^-(Q)] \quad (4)$$

имела минимум при  $Q = 0$  ( $\tilde{\epsilon}_k^-(Q)$  дается (3)). С учетом этого, из (2), (3) вытекает, что при установлении полного ферромагнитного упорядо-

чения (т. е. при понижении температуры от  $T = \infty$  до  $T = 0$ ) шель расширяется в  $\sqrt{1 + G^2 S^2 / 4 \Delta^2}$  раз ( $\Delta \equiv \mathcal{E}_g(\infty)$ ). При характерных зна-

чениях параметров  $\Delta, GS \sim 0,1 - 1$  эв синий сдвиг должен составлять величину  $\sim 0,1$  эв, что согласуется с экспериментом по  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  [2].

То обстоятельство, что дно зоны проводимости в рассматриваемом случае понижается при разрушении ферромагнитного упорядочения, делает принципиально возможными "антиферронные" состояния электронов проводимости в кристаллах с синим сдвигом. Они характеризуются тем, что электроны проводимости создают в ферромагнетике области с разрушенным ферромагнитным упорядочением и стабилизируют их своей локализацией в них. Затраты энергии сверхобмена на создание неферромагнитных областей компенсируются понижением электронной энергии, поскольку такие области являются потенциальными ямами для электронов проводимости. Антиферронные состояния играют роль инверсных по отношению к ферронным состояниям электронов проводимости в антиферромагнитных полупроводниках, когда электрон проводимости автолокализуется в созданной им ферромагнитной области [4, 1]. Результаты теории ферронных состояний [4, 1] автоматически переносятся на антиферронные, если заметить, что согласно (3) глубина потенциальной ямы есть

$$U \approx \frac{1}{2} [ \sqrt{\Delta^2 + 4\zeta^2} - \Delta ], \quad (5)$$

а затраты энергии на создание антиферромагнитной микрообласти при  $T = 0$  в расчете на атом с учетом (3), (4) равны ( $a$  — постоянная решетки)

$$D \approx \frac{G^2}{4N} \sum_{k\sigma} \left\{ \frac{1}{\epsilon_k - \hbar_k} - \frac{1}{\epsilon_k - \hbar_k + \Pi} \right\} \sim \frac{G^2}{W}; \quad \Pi \equiv \left( \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right). \quad (6)$$

Такие неферромагнитные области могут образовываться и вокруг донорных дефектов. Хорошо известно, что в полупроводниках с красным сдвигом неионизованные доноры существенно повышают парамагнитную температуру Кюри  $\Theta$ , не повышая точки Кюри  $T_C$ , так как электроны доноров усиливают ферромагнитную связь между атомами в окрестности дефектов [1]. В полупроводниках с синим сдвигом такие дефекты, напротив, понижают  $\Theta$ , так как электроны доноров ослабляют ферромагнитный обмен в окрестности дефектов или даже меняют знак обмена на противоположный.

В вырожденных ферромагнитных полупроводниках с синим сдвигом косвенный обмен через электроны проводимости должен приводить к понижению  $T_C$ . При концентрации электронов  $n \gtrsim D/Ua^3 \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ферромагнитное упорядочение становится вообще нестабильным. Возможно, что при меньших  $n$  более энергетически выгодным, по сравнению с ферромагнитным, окажется неоднородное состояние кристалла, когда он распадается на чередующиеся друг с другом ферро- и антиферромагнитные области. В отличие от аналогичного состояния вырожденных

антиферромагнитных полупроводников, исследованного в [5], все электроны проводимости окажутся здесь сосредоточенными в антиферромагнитной, а не в ферромагнитной фазе.

Поступила в редакцию  
29 ноября 1976 г.

### Литература

- [1] Э.Л.Нагаев. УФН, 117, 437, 1975.
  - [2] G. Harbeke, H. Pinch. Phys. Rev. Lett., 17, 1090, 1966.
  - [3] N. Bloembergen, T. Rowland. Phys. Rev., 97, 1679, 1955.
  - [4] Э.Л.Нагаев. Письма в ЖЭТФ, 6, 484, 1967.
  - [5] В.А.Кашин, Э.Л.Нагаев. ЖЭТФ, 66, 2105, 1974.
-