

Спиновые флуктуации и особенности термо-эдс почти ферромагнитного моносилицида железа

© А.Г. Волков, А.А. Повзнер, В.В. Крюк, П.В. Баянкин

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: phys@povz.rcupl.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 20 августа 1998 г.)

Проведено теоретическое исследование термо-эдс почти ферромагнитного моносилицида железа, претерпевающего с увеличением температуры электронное превращение полупроводник–металл. Согласно результатам исследования, в почти ферромагнитных полупроводниках возможно значительное парамагнетное увеличение носителей заряда, а диффузная составляющая термо-эдс оказывается перенормированной вследствие влияния спиновых флуктуаций на электронный спектр. При переходе полупроводник–металл парамагнетная составляющая резко убывает и термо-эдс меняет знак, что согласуется с экспериментальными данными для моносилицида железа.

1. Моносилицид железа FeSi является представителем класса почти ферромагнитных полупроводников, которые с увеличением температуры претерпевают превращение в металлическое состояние, сопровождаемое исчезновением энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости в спектре d -электронов [1, 2]. Электронный переход приводит к резкому возрастанию магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [3] и, согласно экспериментам по неупругому рассеянию нейтронов [4], к значительному увеличению амплитуды спиновых флуктуаций в системе коллективизированных d -электронов. Согласно спин-флуктуационной теории, в почти ферромагнитных веществах происходит расщепление энергий d -электронов в флуктуирующих обменных полях ξ , что приводит к перенормировке плотности их состояний [5, 6]

$$g(\varepsilon, \xi) = \sum g(\varepsilon + \sigma' \xi) / 2, \quad (1)$$

а в почти ферромагнитных полупроводниках — и к изменению ширины энергетической щели между валентной d -зоной и d -зоной проводимости

$$E_g(\xi) = E_g(0) - 2\xi, \quad (2)$$

исчезающей за счет монотонного роста $\xi(T)$.

Здесь $\sigma' = \pm 1$ — спиновое квантовое число, соответствующее осям квантования, связанным с флуктуирующими в пространстве и времени ξ -полями, $g(\varepsilon)$ — плотность состояний невзаимодействующих d -электронов, $\xi = Q\sqrt{\langle m^2 \rangle}$, $\langle m^2 \rangle^{1/2}$ — амплитуда спиновых флуктуаций, Q — параметр внутриатомного кулоновского взаимодействия, $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны в спектре невзаимодействующих d -электронов.

Положение о спин-флуктуационной перенормировке спектра d -электронов в FeSi находит косвенное подтверждение при сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными не только о магнитной восприимчивости [5], но и о теплоемкости [7], температурном коэффициенте теплового расширения [8, 9] и

электропроводности [10]. При этом выясняется динамический характер спиновых флуктуаций с характерным временем $\tau_{sf} \sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с [11], а также то, что d -электроны оказываются основными носителями электрического тока [10]. В то же время вопрос о влиянии динамических спиновых флуктуаций на термо-эдс почти ферромагнитного FeSi, которое должно быть наиболее чувствительным не только к спин-флуктуационным возбуждениям, но и к особенностям трансформации электронного спектра, до сих пор остается открытым.

2. В настоящей работе влияние спиновых флуктуаций на температурные зависимости термо-эдс с почти ферромагнитных полупроводников (к которым относится моносилицид железа) исследуется в рамках теории, развитой в [5, 6, 8–10]. При расчете диффузной составляющей термо-эдс d -электронов используется известное из [12] соотношение, дополненное учетом спин-флуктуационной перенормировки электронного спектра и плотности d -состояний (см. (1, 2)):

$$S_d(T) = I_1(\xi) / eTI_0(\xi), \quad (3)$$

где кинетические интегралы

$$I_n(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\varepsilon, \xi) (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_F(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (4)$$

$$\varphi(\varepsilon, \xi) = k^2(\varepsilon, \xi) \tau \frac{d\varepsilon}{dk}, \quad (5)$$

e — заряд электрона, $f(\varepsilon, \mu)$ — функция Ферми–Дирака, электронный квазиимпульс $k(\varepsilon, \xi)$ определяется через функцию $g(\varepsilon, \xi)$ в приближении эффективной массы, время релаксации

$$\tau = Ck^{2r-1} \frac{d\varepsilon}{dk}$$

при $r = 3/2$ соответствует рассеянию на фононах.

Зависимость $g(\varepsilon, \xi)$ моделируется с помощью формулы (1) в соответствии с результатами зонных расче-

тов и соотношений для амплитуды спиновых флуктуаций [6,7,9]

$$\begin{aligned} \xi^2 &= Q^2 m^2 \\ &= Q \sum_q \int_0^\infty f_B(\omega/T) \text{Im} \left(D^{-1}(\xi) + X(q, \omega) \right) d\omega \\ &\approx Q^2 B^2 D(\xi) (D^{-1}(\xi) + a)^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь

$$D(\xi) = (1 - 2Qn_{ef}(\xi)/3\xi - Q\tilde{g}(\mu)/3)^{-1} \quad (7)$$

— фактор обменного усиления магнитной восприимчивости [6, 7],

$$\tilde{g}(\mu) = \frac{\prod_{\sigma'=\pm 1} g(\mu + \sigma' \xi)}{g(\mu, \xi)},$$

$$n_{ef}(\xi) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sigma' \int_0^\infty f_F(\varepsilon, \mu) g(\varepsilon + \sigma' \xi) d\varepsilon \quad (8)$$

— эффективное число магнитных носителей,

$$X(q, \omega) = Q(\chi^0(0, 0) - \chi^0(\mathbf{q}, \omega)) = aq^2 - iB\omega/(qQ),$$

\mathbf{q} — вектор квазиимпульса в единицах модуля вектора Бриллюэна, ω — флуктуационная частота, $\chi^0(q, \omega)$ — паулиевская восприимчивость, a и B — коэффициенты, выражающие ее зависимость от частоты и квазиимпульса и определяемые либо по данным зонных расчетов, либо по результатам магнитной нейтронографии [4, 11]. В случае FeSi, согласно [1, 7, 9], $a = 0$, $B = 6$ и $Q = 0.8 \text{ eV}$.

Кроме того, в соответствии со спин-флуктуационной теорией в формирование температурной зависимости термо-эдс должен вносить свой вклад эффект парамагнетонного увлечения, аналогичный фононному увлечению [12]. Для оценки этого вклада вычислим электронное давление, вызванное взаимодействием электронов с парамагнонами,

$$P_{pm} = \frac{\partial F_{pm}}{\partial V}, \quad (9)$$

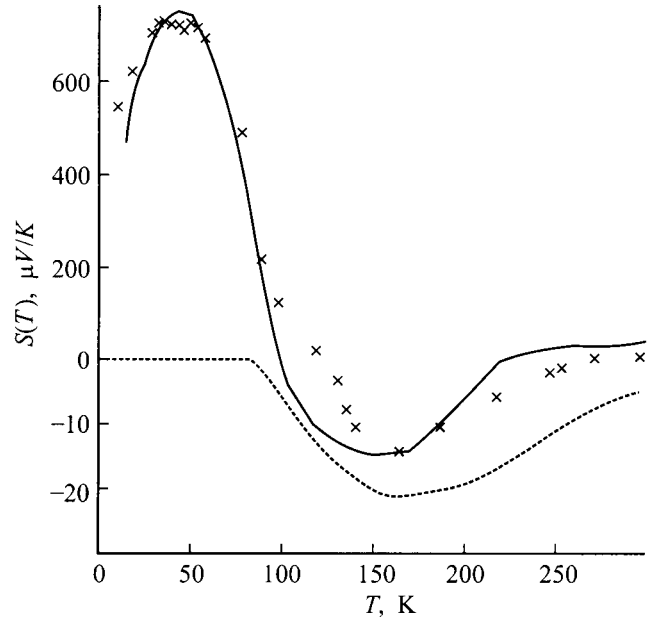
где V — объем, а парамагнетонная часть свободной энергии описывается в соответствии с [6, 7, 9] соотношением

$$F_{pm} = \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty f_B(\omega/T) \text{Im} \frac{X(q, \omega)}{D^{-1}(\xi) + X(\mathbf{q}, \omega)} d\omega. \quad (10)$$

Полагая затем (в стационарных условиях) равенство сил, вызванных этим давлением и кулоновским взаимодействием электронов вследствие их перераспределения по длине проводника, найдем приближенное выражение для парамагнетонного вклада в термо-эдс

$$S_{pm}(T) = \frac{1}{en} \frac{\partial^2 F_{pm}}{\partial V \partial T} = \frac{1}{en} \frac{\partial P}{\partial V} \alpha_{pm}, \quad (11)$$

где n — концентрация носителей, удовлетворяющая соотношению $n = 2n_{ef}$ в полупроводниковой фазе, α_{pm} —



Температурная зависимость термо-эдс моносилицида железа: точки — результат эксперимента [14], сплошная линия — результат расчета суммарной термо-эдс, которая при $T < T_g$ приблизительно совпадает с парамагнетонной составляющей. Пунктиром показана температурная зависимость диффузной составляющей термо-эдс.

парамагнетонная составляющая коэффициента теплового расширения, P — давление, V — объем. Аналогичное соотношение в грубом приближении получается и для вклада в термо-эдс от фононного увлечения. С учетом формул (6)–(8), (10) выражение (11) переписывается в удобном для выполнения расчетов виде

$$\begin{aligned} S_{pm}(T) &= \frac{5Q^2}{3en} \left[\frac{1}{3} Q(4g(\mu, \xi) - n_{ef}/\xi) \right. \\ &\quad \left. - D^{-1}(\xi) \right] \frac{d\langle m^2 \rangle}{dT}. \end{aligned} \quad (12)$$

3. Для сопоставления полученных выше выражений термо-эдс с экспериментом воспользуемся результатами расчетов плотности состояний d -электронов FeSi из [1], а также оценок амплитуд спиновых флуктуаций из работ [7, 9]. Затем с помощью зависимостей $g(\varepsilon, \xi)$ вычислим зависимости $\mu(\xi)$ (из условия электронейтральности) и $k(\varepsilon, \xi)$ (в приближении эффективной массы). Далее по формулам (3)–(5) определим диффузную составляющую термо-эдс FeSi. При этом оказывается, что диффузная составляющая термо-эдс удовлетворительно описывает экспериментальные данные в металлической области, но становится много меньше наблюдаемых значений $S(T)$ в полупроводниковой фазе ($T < T_g \approx 100 \text{ K}$). Последнее указывает на необходимость учета механизмов увлечения электронов фононами, либо парамагнонами.

Оценки эффектов фононного увлечения в FeSi в настоящее время не возможны из-за отсутствия информации

о фоннном спектре и о величинах электрон-фоннного взаимодействия. С другой стороны, получаемое с учетом температурной зависимости концентрации n и температурной зависимости фоннного и парамагнного вкладов в коэффициент α (который в соответствии с соотношением Грюнайна пропционален соответствующим вкладам в теплоемкость) значение температуры максимума в полупроводниковой фазе для фоннного увлечения в 3 раза больше, чем для парамагнного.¹ В металле температура максимума термо-эдс, связанного с фоннным увлечением, согласно [12], оценивается как $0.15\Theta_D$ (для FeSi $\Theta_D \approx 560 \approx K$ [13]), что не соответствует температурам бесщелевой области FeSi [10]. В то же время значение температуры максимума $S(T)$, обусловленного парамагнным увлечением (50 K), близко к экспериментально наблюдаемому (см. рисунок). При этом следует отметить, что резкое возрастание концентрации подвижных носителей электрического заряда n при захлопывании энергетической щели (см. формулу (1)) приводит к подавлению вкладов, связанных с механизмами увлечения, которые, согласно [12] и формуле (12), обратно пропорциональны n . Результаты расчетов температурной зависимости термо-эдс FeSi приведены на рисунке. Там же представлены экспериментальные данные для поликристаллического образца (из [14]). Сопоставление теории с экспериментальными данными показывает, что ниже T_g диффузная составляющая пренебрежимо мала и $S(T) \approx S_{pm}(T)$. В бесщелевой области вклад отрицательной диффузной составляющей резко усиливается, и поэтому расчет проводился по формуле $S(T) = S_d(T) + S_{pm}(T)$. Кроме того, решающее влияние на зависимость $S(T)$ оказывают динамические спиновые флуктуации и вызванные ими перенормировки электронного спектра. Действительно, расчет по формулам (2), (12) в статическом приближении ($\omega \ll T$) приводит к смене знака зависимости $S(T)$ при $T \approx 300$ K и дает максимальное значение термо-эдс FeSi $230 \mu V/K$ при 253 K, что не согласуется с [14]. В то же время расчеты по формулам (3), (12), (13) (в рамках динамической спинфлуктуационной теории) дают максимум $S(T)$ вблизи температуры 50 K, значение которого составляет примерно $750 \mu V/K$ (см. рисунок). При этом в области температур исчезновения энергетической щели, когда число подвижных носителей заряда резко возрастает, парамагнный вклад становится сначала сравнимым, а затем и существенно меньшим, чем $S_d(T)$.

В заключение следует отметить, что значительное изменение величин термо-эдс получается при малом отклонении от стехиометрического состава FeSi [14]. Попытка анализа этих особенностей предпринималась в работе [15] в рамках статического приближения для спиновых флуктуаций. При этом рассматривались только сплавы $Fe_{1-x}Si_{1+x}$ с $x \ll 1$ и было получено значительное расхождение результатов расчетов с наблюдаемыми на

¹ Это связано с тем, что в области низких температур фоннная теплоемкость пропорциональна T^3 , а парамагнная — T .

эксперименте величинами термо-эдс, особенно в области температур выше 100 K. В настоящей работе подобные сплавы не рассматриваются, поскольку, по нашему мнению, в них возможно образование двухфазной системы FeSi–FeSi₂ [16].

Таким образом, анализ особенностей термо-эдс FeSi показывает, что заметное влияние на формирование зависимостей $S(T)$ почти ферромагнитных полупроводников оказывают динамические спиновые флуктуации, которые обуславливают парамагнное увлечение носителей и приводят к расщеплению электронных термов. Механизмы парамагнного увлечения и спин-флуктуационной перенормировки диффузной составляющей $S(T)$ представляются важными не только для почти ферромагнитных систем, но и вообще для переходных металлов и их соединений, обладающих зонным ферромагнетизмом.

Работа получила частичную поддержку грантом курсного центра фундаментального естествознания Министерства общего и профессионального образования РФ (проект 95–0–7.2–165).

Список литературы

- [1] Л.И. Винокурова, А.В. Власов, Э.Т. Кулатов. Труды ИОФАН **32**, 26 (1992).
- [2] Z. Schlesinger, Z. Fisk, Y.T. Zyang. Phys. Rev. Lett **71**, 1748 (1993).
- [3] V. Jaccarino, G.K. Werthein, J.H. Wernic. Phys. Rev. **160**, 3, 476 (1963).
- [4] K. Tajima, Y. Endox, J.W. Fisher, G. Shirane. Phys. Rev. **38**, 10, 6954 (1988).
- [5] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, П.В. Баянкин. ФТТ **40**, 8, 1198 (1998).
- [6] А.А. Повзнер. ФТТ **35**, 11, 3159 (1993).
- [7] П.В. Гельд, А.А. Повзнер, А.Г. Волков. ДАН СССР **283**, 2, 358 (1984).
- [8] П.В. Гельд, А.А. Повзнер, С.В. Кортков, Р.П. Крецис. ДАН СССР **297**, 1359 (1987).
- [9] А.Г. Волков, С.В. Кортков, А.А. Повзнер. ФНТ **22**, 10 (1996).
- [10] П.В. Гельд, А.А. Повзнер, Ш.Ш. Абельский, Л.Ф. Ромашева. ДАН СССР **313**, 5, 1107 (1990).
- [11] Т. Морийя. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). 288 с.
- [12] Ф. Блатт. Физика электронной проводимости в твердых телах. Мир, М. (1971). 470 с.
- [13] А.С. Иванов, Н.Л. Митрофанов, А.Ю. Румянцев. Вopr. атомной науки и техники **2**, 79 (1989).
- [14] B. Buschinger, C. Geilbel, F. Steglich, D. Mandrus, D. Young, J.L. Sarrao, Z. Fisk. Physica **B230–232**, 784 (1997).
- [15] T. Jarlborg. Phys. Rev. **51**, 16, 11 106 (1995).
- [16] И.Н. Сачков, А.А. Повзнер. ФТТ **38**, 10, 2969 (1996).