

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ЭФФЕКТИВНОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА ФЕРРОНА  
И ВЕЛИЧИНЫ  $p$ - $d$  ОБМЕНА  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ**

Л. И. Королева, Н. П. Пислякова, Т. Г. Аминов, Г. М. Кузьмичева

Экспериментально изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и намагниченности в районе точки Кюри монокристаллов  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , легированных серебром. Зависимость  $(1/\chi)(T)$  можно аппроксимировать двумя прямолинейными отрезками; в районе 300 К обнаружен излом зависимости, что свидетельствует об изменении эффективного магнитного момента соединения  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  при данной температуре. Эффективный магнитный момент в низкотемпературной области значительно выше, чем в высокотемпературной области. Предполагается, что повышение эффективного магнитного момента ниже 300 К обусловлено наличием примесных ферронов, откуда определен магнитный момент одного феррона. Для случая слабых присадок его величина порядка сотен  $\mu_B$ .  $T \approx 300$  К есть температура разрушения примесных ферронов. Из данных по намагниченности и восприимчивости рассчитаны обменные интегралы монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  по методу Бальтцера и Войтовича, откуда найдены величины  $p$ - $d$  обмена для всех легированных образцов.

В данной работе экспериментально изучена температурная зависимость парамагнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , легированных серебром, в широком интервале температур от 140 до 450 К, близко прилегающем к точке Кюри  $T_c$ . Величина  $T_c$  указанных кристаллов была определена из измерений намагниченности с помощью метода термодинамических коэффициентов Белова—Аррота [1].

Монокристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  с  $x=0.001, 0.002, 0.006, 0.009, 0.016, 0.04, 0.06$  были выращены в ИОНХе АН СССР Т. Г. Аминовым методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве  $\text{CdCl}_2$ . Однофазность была установлена рентгеновским методом с точностью до 2.5 %. Содержание серебра было определено методом атомной абсорбции.

На рис. 1 представлена температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $(1/\chi)(T)$  всех изученных образцов. Видно, что эту зависимость можно аппроксимировать двумя прямолинейными отрезками: один в области температур от 160—200 до 300 К и другой от 300 до 450 К, максимальной температуры измерения.

В районе от 140 до 160—200 К зависимость  $(1/\chi)(T)$  нелинейна. Изменение наклона прямой  $(1/\chi)(T)$  в районе 300 К, наблюдающееся для всех исследованных образцов, свидетельствует об изменении эффективного магнитного момента этого соединения при данной температуре. В таблице приведены значения парамагнитных температур  $\Theta_p$  и  $\Theta'_p$ , полученных экстраполяцией двух указанных прямолинейных участков до пересечения с осью температур, а также соответствующие этим отрезкам значения эффективных магнитных моментов  $\mu'_{\text{эфф}}$  и  $\mu_{\text{эфф}}$ , рассчитанных из постоянных Кюри. Из таблицы видно, что эффективный магнитный момент  $\mu'_{\text{эфф}}$  в низкотемпературной области значительно выше, чем в высокотемпературной области.

Согласно работам Нагаева [2], Яназе и Касуя [3, 4], в примесных ферромагнитных полупроводниках в районе точки Кюри  $T_c$  и выше около донорных (или акцепторных) центров происходит образование ферронов — микрообластей, в которых из-за выигрыша в энергии  $s-d$  обмена ферромагнитный порядок выше, чем в среднем по кристаллу.

Мы предположили, что в низкотемпературной области в магнитную восприимчивость значительный вклад вносят ферромагнитные кластеры

типа примесных ферронов [2-4], повышая ее и вызывая увеличение эффективного магнитного момента.

Очевидно, можно предположить, что температура излома прямой  $(1/\chi)(T)$  при  $\approx 300$  К: есть температура разрушения примесных ферронов. Следует заметить, что указанные ферромагнитные кластеры существуют в области температур  $1.5T_c \leq T \leq 2.3T_c$ , т. е. значительно выше критической

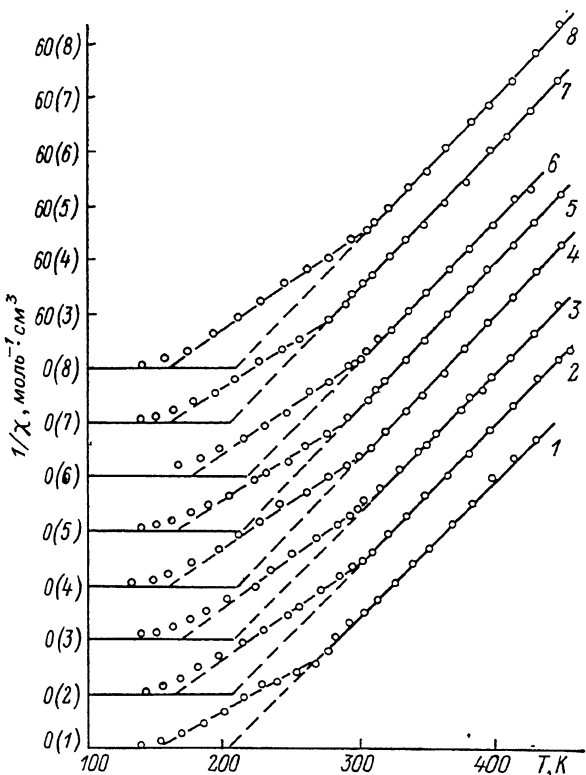


Рис. 1. Температурная зависимость величины обратной восприимчивости для  $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ .  
 $x$ : 1 — 0, 2 — 0.002, 3 — 0.006, 4 — 0.016, 5 — 0.04, 6 — 0.06, 7 — 0.001, 8 — 0.009.

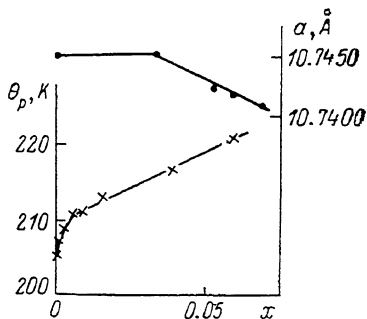


Рис. 2. Зависимость парамагнитной точки Кюри и параметра решетки от содержания Ag в  $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ .

области. Относя повышение магнитного момента  $\Delta\mu_{эфф} = \mu'_{эфф} - \mu_{эфф}$  к одному примесному иону Ag, мы рассчитали эффективный момент одного феррона для разных уровней присадки (см. таблицу). Как видно из этой таблицы, момент феррона довольно большой, порядка  $10^2$  мБ, и включает в себя 40—150 ионов  $Cr^{3+}$ . При высоком уровне легирования  $x \geq 0.01$ , когда полупроводник вырождается [5], момент, приходящийся на один примесный ион, резко падает. Это, по-видимому, связано с образованием примесной зоны: тогда в одном ферроне сосредоточивается конечное число электронов, источником которых является примесь Ag. Из кривой 1 (рис. 1) видно, что зависимость  $(1/\chi)(T)$  для нелегированного серебром образца  $CdCr_2Se_4$  имеет такой же характер с изломом, как и для легированных серебром монокристаллов, только температура излома примерно на 30 К ниже. Вероятно, кристаллы  $CdCr_2Se_4$  также содержат дефекты решетки (например, отклонение от стехиометрии), вокруг которых образуются примесные ферроны.

Легирование монокристаллов  $CdCr_2Se_4$  серебром вызывает монотонное увеличение парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$  (см. таблицу и рис. 2) и более слабый неравномерный рост ферромагнитной точки Кюри (см. таблицу).

Для определения обменных интегралов с первыми  $J$  и более удаленными  $K$  соседями мы применили метод расчета, использованный в [6] для халькогенидных шпинелей. В этой работе полагается, что обменный

Магнитные характеристики монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

| $x$   | $T_c$ , К | $\Theta_p$ , К | $C$  | $\mu_{эфф}$         | $\mu'_{эфф}$ | $\Theta'$ , К |
|-------|-----------|----------------|------|---------------------|--------------|---------------|
|       |           |                |      | $\mu_B/\text{мол.}$ |              |               |
| 0     | 130       | 205            | 3.84 | 5.54                | —            | —             |
| 0.002 | 135       | 209            | 3.77 | 5.49                | 6.51         | 168           |
| 0.006 | 135       | 211            | 3.76 | 5.48                | 6.43         | 172           |
| 0.009 | 135       | 211            | 3.70 | 5.44                | 6.63         | 162           |
| 0.016 | 135       | 213            | 3.73 | 5.46                | 6.72         | 162           |
| 0.040 | 139       | 217            | 3.71 | 5.44                | 6.85         | 169           |
| 0.06  | 141.5     | 221            | 3.67 | 5.42                | 6.68         | 178           |

Продолжение

| $x$   | $\frac{\Delta\mu_{эфф}}{x \mu_B}$ | $J/k$ , К | $K/k$ , К | $\frac{\Delta(J/k)}{x}$ , К | Температура разрушения феррома |
|-------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|--------------------------------|
| 0     | —                                 | 14.02     | -0.070    | —                           | 270                            |
| 0.002 | 510                               | 14.07     | -0.030    | 25.0                        | 300                            |
| 0.006 | 158                               | 14.28     | -0.043    | 43.33                       | 300                            |
| 0.009 | 132                               | 14.28     | -0.043    | 43.33                       | 305                            |
| 0.016 | 79                                | 14.56     | -0.073    | 33.75                       | 300                            |
| 0.040 | 35                                | 14.69     | -0.044    | 16.75                       | 290                            |
| 0.06  | 21                                | 14.96     | -0.045    | 15.67                       | 300                            |

интеграл со вторыми, четвертыми и пятыми соседями одинаков и равен  $K$ . Обмен с третьими соседями не учитывается ввиду его неопределенности. Здесь используется связь между  $\Theta_p$ ,  $J$  и  $K$  [7]

$$\Theta_p = 2/3s/(s+1) [z(J/k) + y(K/k)], \quad (1)$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $z$  — число ближайших соседей;  $y$  — число соседей, следующих за ближайшими. Для  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$   $s=3/2$ ,  $z=6$ ,  $y=30$  и

$$\Theta_p = 15(J/k)(1 + 5(K/J)). \quad (2)$$

Используя высокотемпературное разложение восприимчивости с помощью экстраполяционного метода Рашбрука и Вуда [8], авторы [6] получили следующую связь между  $T_c$ ,  $J$  и  $K$ :

$$T_c(J, K) = T_c(J, 0)f(K/J), \quad (3)$$

где первый множитель — это температура Кюри при  $K=0$ , а именно

$$kT_c/J = 9.8 \pm 0.1, \quad (4)$$

а второй множитель описывает изменение температуры Кюри как функцию отношения  $K/J$ . В [6] представлена графическая зависимость отношения  $\Theta_p/T_c$  от отношения обменных интегралов  $K/J$ .

В таблице приводятся обменные интегралы  $J$  и  $K$  монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ , найденные с помощью описанного выше способа. Видно, что обменный параметр  $J$  растет с легированием, тогда как  $|K|$  меньше, чем в нелегированном  $\text{Ag}$  образце, и практически не зависит от уровня легирования.

Рентгенографическим методом были определены параметры решетки  $a$  кристаллов с различной степенью легирования (рис. 2). Как видно из рис. 2, в области легирования до  $x=0.034$  параметр решетки не меняется,

а при больших значениях  $x$  линейно уменьшается с увеличением степени легирования. В то же время из опытов по влиянию гидростатического давления на температуру магнитного упорядочения  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  известно [9, 10], что при сжатии она уменьшается, а также уменьшается и обменный интеграл  $J$ .

Таким образом, увеличение  $J$  при легировании  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  серебром нельзя объяснить изменением параметра решетки.

Известно, что парамагнитная точка Кюри  $\Theta_p$  определяется суммой обменных взаимодействий, имеющих место в кристалле. Тогда увеличение  $J$  в легированных серебром образцах для невырожденного случая по сравнению с нелегированным, т. е. величину  $\Delta J = J - J_0$  можно приписать повышенному обмену в ферронах. В этом случае величина  $\Delta(J/k)/x$  будет представлять собой повышенное значение обменного интеграла около примеси, т. е. величину  $p-d$  обмена.

Однако при больших добавках Ag (составы с  $x=0.04$  и  $0.06$ ) коллективные ферроны, включающие конечное число носителей тока, образуются не у каждого акцепторного центра, поэтому величина  $\Delta(J/k)/x$  для них оказывается заниженной по сравнению с невырожденным случаем (см. таблицу). По этой же причине произвести в них оценку величины  $p-d$  обмена не представляется возможным.

#### Список литературы

- [1] Белов К. П., Горяга А. Н. // ФММ. 1956. Т. 2. N 1. С. 3.
- [2] Нараев Э. Л. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. № 1. С. 228—238.
- [3] Kasuya T., Yanase A. // Rev. Mod. Phys. 1968. V. 40. N 4. P. 684—696.
- [4] Yanase A., Kasuya T. // J. Phys. Soc. Jap. 1968. V. 25. N 4. P. 1025—1042.
- [5] Amith A., Friedman L. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 2. P. 434—445.
- [6] Baltzer P. K., Wojtowicz P. J., Robbins M., Lopatin E. // Phys. Rev. 1966. V. 151. N 2. P. 367—377.
- [7] Wojtowicz P. J., Joseph R. I. // Phys. Rev. A. 1964. V. 135. P. 1314.
- [8] Bushbrooke C. S., Wood. P. J. // Mol. Phys. 1958. V. 1. N 3. P. 257—283.
- [9] Sakai N., Pifer J. H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 3. P. 1875—1880.
- [10] Srivastava V. C. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 3. P. 1017—1019.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
3 января 1990 г.