

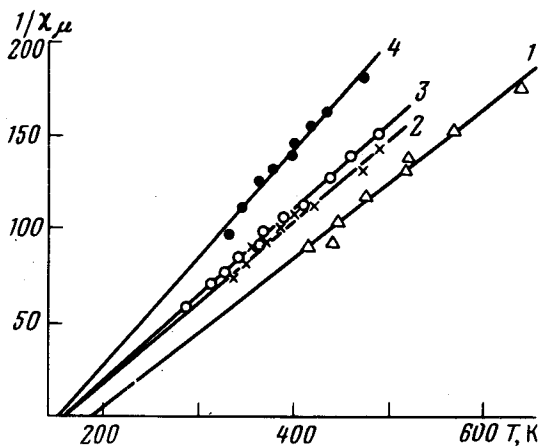
ОБ АНОМАЛИЯХ ПАРАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В СЕРНЫХ ХРОМХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ

*К.П.Белов, С.Д.Баторова, Л.И.Королева
М.А.Шалимова*

В работе исследована температурная зависимость парамагнитной восприимчивости соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{CdCr}_2\text{S}_{4-y}$ и $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-y}$. Обнаружено, что парамагнитная точка Кюри понижается с увеличением уровня легирования. Делается предположение, что это явление вызвано наличием антиферронных состояний электронов доноров.

В работе исследована температурная зависимость парамагнитной восприимчивости поликристаллических образцов состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

($x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,15$), $\text{CdCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$ ($\gamma = 0; 0,05; 0,07; 0,19$) и $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$ ($\gamma = 0; 0,06; 0,09; 0,13$). Образцы были синтезированы методом твердофазного синтеза. Их получение описано в [1]. Рентгенофазовый анализ показал однофазность составов.



Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения $\text{CdCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$ уравно для кривых 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,07; 4 — 0,19

Т а б л и ц а

Состав	Парамагнитная точка Кюри, °К
$\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	
$x = 0$	190
0,01	186
0,03	180
0,05	172
0,15	168
$\text{CdCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$	
$\gamma = 0$	190
0,05	160
0,07	160
0,19	152
$\text{CuCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$	
$\gamma = 0$	390 ¹⁾
0,06	360
0,09	350
0,23	340

¹⁾ Взято из [14].

Для всех изученных образцов температурная зависимость парамагнитной восприимчивости χ подчиняется закону Кюри – Вейсса. Для примера на рисунке приводятся кривые $1/\chi(T)$ для системы $\text{CdCr}_2\text{S}_4 - \gamma$. В таблице для всех изученных систем представлена парамагнитная точка Кюри Θ . Из таблицы и рисунка видно, что Θ понижается с ростом примеси или увеличения дефектности образца по сере (n – тип легирования). Из экстраполяции наиболее крутой части кривой намагниченности $\sigma(T)$ на ось температур была определена ферромагнитная точка Кюри T_c для всех изученных образцов. Оказалось, что T_c практически не зависит от легирования и равна T_c нелегированного материала. (Разброс в T_c для каждой системы был меньше трех градусов). Следует отметить, что в соединении CdCr_2S_4 ранее наблюдался "голубой" сдвиг края полосы поглощения с понижением температуры [2].

Известно, что в магнитных полупроводниках с красным сдвигом края поглощения EuSe , легированном Cd и La [3] и CdCr_2Se_4 , легированном Cu и Ag [4, 5] наблюдается повышение парамагнитной точки Кюри с увеличением уровня присадки. Это явление было объяснено наличием так называемых "ферронных" состояний носителей тока. В ряде теоретических работ [6 – 8] было показано, что в магнитных полупроводниках носителю тока энергетически выгодно из-за внутрizonного $s-d$ -обмена создавать вокруг себя из окружающих магнитоактивных ионов ферромагнитный кластер. Этот ферромагнитный кластер получил название феррона. В частности, ферроны могут образовываться около донорной или акцепторной примеси. В этом случае, как было показано в [9 – 11], они вносят аномально большой вклад в парамагнитную восприимчивость, повышая парамагнитную температуру Кюри Θ .

Однако в некоторых случаях в магнитных полупроводниках может преобладать не внутрizonный, а межзонный $s-d$ -обмен. Как было показано Нагаевым, при установлении ферромагнитного порядка щель между валентной зоной и зоной проводимости увеличивается из-за усиления межзонного $s-d$ -обмена и вызванного им отталкивания этих зон [12]. Именно таким образом в работе [12] объясняется аномальный гигантский синий сдвиг края поглощения в CdCr_2S_4 [2]. Так как дно зоны проводимости в этом случае понижается при разрушении ферромагнитного порядка, возможны "антиферронные" состояния носителей тока в материале с синим сдвигом, представляющие собой области в ферромагнетике, где разрушен ферромагнитный порядок. Затраты энергии сверхобмена на создание этих областей компенсируются понижением электронной энергии, так как они являются потенциальными ямами для носителей тока. Такие неферромагнитные области могут образовываться около донорных дефектов и понижать Θ по сравнению с нелегированным материалом.

Указанные выше опытные факты, а именно, понижение парамагнитной температуры Кюри Θ с увеличением легирующей добавки Ga в CdCr_2S_4 можно объяснить наличием "антиферронных" состояний носителей тока, теоретически предсказанных Нагаевым [12]. Однако в двух других исследованных системах, а именно в $\text{CdCr}_2\text{S}_4 - \gamma$ и $\text{CuCr}_2\text{S}_4 - \gamma$ не однозарядные доноры, как в $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, а двухзарядные и ситуация здесь сложнее. Как было показано в [13] для магнитных полупроводников с красным сдвигом, в ферромагнитной области энергетически

более выгодным может оказаться $(1s)(2s)$ состояние двухзарядного донора (гелиоподобная модель), где спины обоих электронов параллельны и образуют вокруг себя феррон. Однако с повышением температуры возможна инверсия термов, и при высоких температурах доноры окажутся в состоянии $(1s)^2$ с антипараллельной ориентацией спинов. Наложение внешнего магнитного поля может перевести снова доноры из состояния $(1s)^2$ в $(1s)(2s)$.

К сожалению, теоретические исследования состояний двухзарядных доноров для магнитных полупроводников с голубым сдвигом отсутствуют. Тем не менее, если предположить существование "антиферронных" состояний двухзарядных доноров в исследованных нами системах $\text{CdCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$ и $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-\gamma}$, то отсюда следует, что состояние $(1s)^2$ устойчиво в исследованной области температур (от 300 до 600К) и магнитных полей (исследования парамагнитной восприимчивости производились в полях до 10 кэ).

В заключение выражаем благодарность Э.Л.Нагаеву за обсуждение результатов и И.В.Гордееву за приготовление образцов.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
2 июня 1977 г.

Литература

- [1] К.П.Белов, Ю.Д.Третьяков, И.В.Гордеев, Л.И.Королева, А.В.Педько, В.А.Алферов. Сб. Ферромагнетизм под ред. К.П.Белова, Ю. Д.Третьякова, стр. 19, изд. МГУ, 1975.
- [2] G. Harbeke, H. Pinch, Phys. Rev. Lett., 17, 1090, 1966.
- [3] F. Holtzberg, T. R. McGuire, S. Methfessel, J. S. Suits. Phys. Rev. Lett., 13, 18, 1964.
- [4] М.А.Винник, Э.В.Рубальская, Ю.М.Яковлев. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 197, 1975.
- [5] К.П.Белов, Л. И.Королева, М.А.Шалимова, В.Т.Калинников, Т.Г.Аминов, Н.П.Шапшева. ФТТ, 17, 3156, 1975.
- [6] Э.Л.Нагаев. Письма в ЖЭТФ, 6, 484, 1967.
- [7] Э.Л.Нагаев. ЖЭТФ, 54, 228, 1968.
- [8] S.von Molnar, S.Methfessel. J. Appl. Phys., 38, 959, 1967.
- [9] A. Ganase, T.Kasuya, J. Phys. Soc. Japan, 25, 1025, 1968.
- [10] T.Kasuya, A.Ganase. Rev. Mod. Phys., 40, 684, 1968.
- [11] Э.Л.Нагаев. ФТТ, II, 3438, 1968.
- [12] Э.Л.Нагаев. Письма в ЖЭТФ, 25, 87, 1977.
- [13] Э.Л.Нагаев, Э.Б.Соколова. Письма в ЖЭТФ, 24, 543, 1976.
- [14] F. K. Lotgering, R. R. van Staple. Solid State Comm., 5, 143, 1967.