

## ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА БЛОХА В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

*А.Д. Балаев, В.Н. Бержанский, В.В. Вальков,  
С.Г. Овчинников, В.К. Чернов*

В ферромагнетиках  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Ag}$ ) обнаружен линейный по температуре член в изменении намагниченности в спин-волновой области. Такое отклонение от закона Блоха объясняется промежуточной валентностью ионов хрома.

Обычно в ферромагнетиках температурная зависимость намагниченности в области низких температур подчиняется закону Блоха  $\delta M(T) \propto T^{3/2}$ . Эта зависимость является следствием спин-волновой теории и справедлива при  $T \ll T_C$ , где  $T_C$  – температура Кюри.

Иная ситуация возникает в ферромагнетике с промежуточной валентностью (ПВ), спин-волновая теория которого построена в работе [1]. Имеется ввиду вещество, в котором сосуществуют зонные и атомные состояния, причем резонансный уровень  $\Omega = E(d^n) - E(d^{n-1})$  близок к уровню Ферми  $\epsilon_F$ . Здесь  $E(d^n)$  есть энергия основного состояния  $n$ -электронного терма с атомной конфигурацией  $d^n$  и спином  $S(n)$ . Тогда возникает вырождение двух твердотельных конфигураций  $d^n$  и  $s d^{n-1}$ , где  $s$  есть зонный электрон. Вследствие этого вырождения основное состояние системы есть смесь указанных двух конфигураций с вероятностями  $W(n)$  и  $W(n-1)$  соответственно. Намагниченность ПВ-ферромагнетика может быть представлена в виде

$$M(T) = W(n-1)M_{S(n-1)}(T) + W(n)M_{S(n)}(T). \quad (1)$$

При этом "парциальные намагниченности"  $M_S(T)$  подчиняются закону Блоха, а коэффициенты  $W(n)$  определяются параметрами  $\Omega$ ,  $\epsilon_F$ , матричными элементами кулоновского и обменного взаимодействий и зависят от температуры. Разлагая все величины в ряд по степеням  $T$ , получим для магнитного момента на один ион (в магнетонах Бора) следующее выражение:

$$M(T) = M(0) - 3(S(n-1) - S(n))n_c(0) \ln \frac{p - n_c(0)}{1 - p + n_c(0)} \frac{T}{\epsilon_F + 3\tilde{\Omega}} -$$

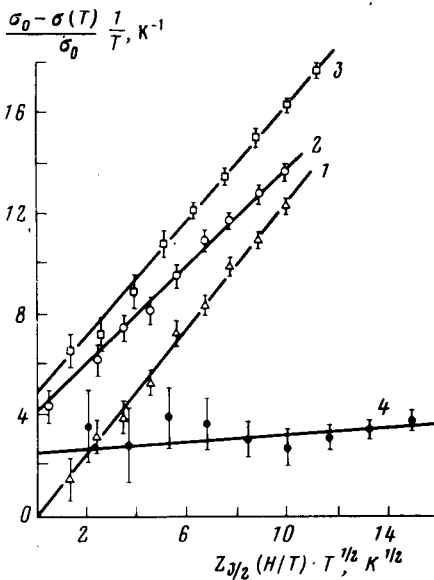
$$- \left[ 1 - 3(S(n-1) - S(n))n_c(0) \frac{I(0)(S(n-1) - S(n)) + J/2}{\epsilon_F + 3\tilde{\Omega}} \right] Z_{3/2}(H/T) \times$$

$$\times (a^2 T / 4 \pi \alpha(0))^{3/2} + o(T^2). \quad (2)$$

Здесь  $0 < n_c(0) < 1$  — концентрация зонных дырок при  $T = 0$  (рассматривается случай, когда  $\Omega$  близко к потолку почти заполненной зоны),  $p$  — полная концентрация дырок,  $\tilde{\Omega}$  — перенормированный за счет взаимодействий уровень  $\Omega$ ,  $I(0)$  и  $J$  — межатомное и внутриатомное обменные взаимодействия,  $\alpha(0)$  — спин-волновая жесткость при  $T = 0$ ,  $a$  — параметр решетки,  $Z_p(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-p} e^{-nx}$ . Таким образом, отличительной чертой

ПВ-ферромагнетиков является линейный по  $T$  член в температурной зависимости намагниченности. Физическая причина этого связана с перераспределением электронов между зонными и атомными состояниями.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования низкотемпературной намагниченности ПВ-ферромагнетиков. В качестве объекта исследований были выбраны халькогенидные хромовые шпинели. В  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) состояние ПВ ( $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+}$ ) подтверждено методом ЯМР [2]. Исследованы также полупроводники  $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ , где  $M = \text{In}, \text{Ag}$ , в которых ПВ обусловлена изменением концентрации электронов при легировании [3, 4].



Температурная зависимость намагниченности. Цифры указывают номер образца в таблице

Измерения намагниченности проводились на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в диапазоне температур от 4,2 до 200 К и интервале магнитных полей от 0 до 70 кЭ. Точность измерения изменений намагниченности составляла 0,07 Гс. Температура контролировалась с точностью 0,2 градуса.

Так как в соединениях с ПВ наблюдался сильный парапроцесс, то измерение  $M(T)$  осуществлялось в поле 70 кЭ. Экспериментальные результаты представлены на рисунке. Они хорошо аппроксимируются зависимостью

$$(\sigma_0 - \sigma(T)) / \sigma_0 T = a + \beta T^{1/2} Z_{3/2}(2\mu_B H/kT), \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — удельная намагниченность при  $T = 0$ . Поле в аргументе  $Z$ -функции должно включать также поле магнитной кристаллографической анизотропии и размагничивающее поле, однако последние малы по сравнению с внешним полем 70 кЭ. Параметры  $a$ ,  $\beta$  и  $\sigma_0$  (см. таблицу) находились по методу наименьших квадратов на ЭВМ с использованием десяти экспериментальных точек в интервале от 4,2 до 50 К. Наклон линий на рисунке определяет  $\beta$ , а отсекаемый отрезок на оси ординат —  $a$ .

		$\sigma_0$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$a \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$2,612 \cdot \beta \cdot 10^4$ , К <sup>-3/2</sup>
1	CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	63,67	0	3,28
2	Cd <sub>0,995</sub> Ag <sub>0,005</sub> Cr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	59,62	4,19	2,53
3	Cd <sub>0,97</sub> In <sub>0,03</sub> Cr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	60,64	4,83	3,01
4	CuCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	64,27	2,54	0,19

В стехиометрическом  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$   $\alpha = 0$  (с точностью до экспериментальных ошибок), что связано с отсутствием ПВ. Вклад линейного члена при 4,2К по сравнению со спин-волновым вкладом в  $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$  примерно 80%, а в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  он в семь раз превышает вклад от  $T^{3/2}$ -члена.

Интересно отметить, что данные для легированных образцов совпадают с теоретической формулой (3), полученной без учета примесных эффектов. Это, по-видимому, может быть указанием на применимость представлений о жесткой зоне (примесные электроны или дырки заполняют зону, а не примесный уровень). Однако их подвижность может иметь и не зонный характер благодаря, например, андерсоновской локализации.

Заметим, что отклонение от закона Блоха в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  отмечалось ранее [5] и связывалось с возможным наличием щели в спектре спиновых волн. Однако линейной зависимости  $\sigma(T)$  в [5] не обнаружено.

Оценка линейного по температуре вклада в  $M(T)$  на основании уравнения (2) с использованием характерных для хромовых шпинелей параметров дает значение  $\alpha = 10^{-3} - 10^{-4}\text{K}^{-1}$ , что согласуется с величинами  $\alpha$ , определенными из эксперимента.

Авторы благодарят В.Т.Калинникова, Т.Г.Аминова, А.А.Бабицыну за предоставление монокристаллов, М.Ш.Ерухимова, Е.В.Кузьмина, И.С.Сандалова и Б.П.Хрусталева за полезные замечания при обсуждении результатов.

Институт физики им. Л.В.Киренского  
Академии наук СССР  
Сибирское отделение

Поступила в редакцию  
3 июля 1981 г.

## Литература

- [1] Вальков В.В., Овчинников С.Г. Препринт ИФСО-169Ф, Красноярск, 1981; ФТТ (в печати).
- [2] Ковтун Н.М., Калинин В.Т., Шемяков А.А., Прокопенко В.К., Бабицына А.А. Письма в ЖЭТФ, 1977, 25, 162.
- [3] Гуревич А.Г., Эмирян Л.М., Васильев Л.Н., Оскотский В.С., Никифоров К.Г., Радауцан С.И., Тэзлэван В.Е. Изв. АН СССР сер. физ., 1980, 44, 1447.
- [4] Бержанский В.Н., Гавричков С.А., Иванов В.И. Кн.: Магнитные полупроводники и их свойства, Красноярск, 1980, 74.
- [5] Samokhvalov A.A., Morozov Yu.N., Karpenko B.V., Simonova M.I. Phys. Stat. Sol. (b) 1976, 73, 455.