УДК 669.3.24.775.871:538.24

НЕОДНОРОДНОЕ МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)Cu_{0,5}Al_{0,5}Cr_2S_4-x\,CuCr_2S_4$

Л. И. Королева, А. И. Кузьминых, И. В. Гордеев, Я. А. Кеслер

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В работе исследованы магнитные и электрические системы твердых растворов $(1-x)Cu_{0,5}Al_{0,5}Cr_2S_4-xCuCr_2S_4$ $(0\leqslant x\leqslant 0,2)$. Поликристаллические образцы были получены методом твердофазного синтеза. Однофазность образцов контролировалась рентгеновским методом при использовании Cu K_α-излучения на установке ДРОН-2.

Известно, что $Cu_{0,5}Al_{0,5}Cr_2S_4$ — антиферромагнитный полупроводник с температурой Нееля $T_N\sim 14$ К, причем в A-подрешетке имеется атомное упорядочение между ионами Al^{3+} и Cu^{1+} [1]. Его пространственная группа T_d^2, а не O_h^7, как у обычной шпинели [1]. Соединение $CuCr_2S_4$ — металлический ферромагнетик с точкой Кюри T_C, лежащей в пределах 364—425 К по данным различных авторов [2—4], и магнитным моментом, близким к $5\mu_B$ на молекулу.

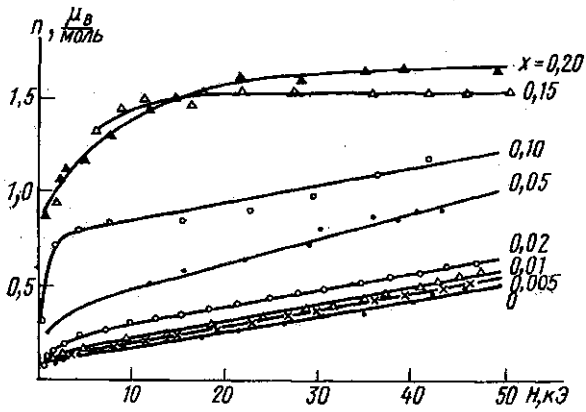

Рис. 1. Изотермы намагниченности $n(H)$ при $T=4,2$ К образцов системы $Cu_x^{2+}Cu^{1+}_{(1-x)/2}Al^{3+}_{(1-x)/2}Cr_2S_4$ с различными значениями x

Введение примеси $CuCr_2S_4$ в соединение $Cu_{0,5}Al_{0,5}Cr_2S_4$ существенно меняет его магнитные и электрические свойства. На рис. 1 показаны изотермы намагниченности n при температуре $T=4,2$ К, на рис. 2 — температурные зависимости логарифма удельного электросопротивления ρ исследованных составов. Основные свойства изученной системы представлены в таблице. Из рис. 2 и таблицы видно, что все образцы имеют полупроводниковый характер проводимости, причем величина ρ и энергия активации E_A имеют тенденцию к уменьшению с увеличением x, хотя это выполняется и не для всех составов, что связано, по-видимому, с неодинаковой плотностью образцов. При комнатной температуре и $T=80$ К все образцы обладают дырочным типом проводимости. Как видно из рис. 1, кривая $n(H)$ соединения $Cu_{0,5}Al_{0,5}Cr_2S_4$ представляет собой суперпозицию намагниченности, характерной для антиферромагнетика (АФ) (прямая линия) и малой спонтанной намагниченности n_s. У составов с $x\leqslant 0,1$ на кривой $n(H)$ можно выделить два участка: в полях до 5 кЭ наблюдается быстрый нелинейный рост n с ростом H и при дальнейшем увеличении H — линейная зависимость n от H, причем последний участок параллелен линейному участку для состава с $x=0$. По мере увеличения x растет n_s (величина

n_s определялась экстраполяцией линейного участка кривой $n(H)$ на вертикальную ось). При больших значениях x (0,15 и 0,20) эта параллельность практически пропадает и на кривых $n(H)$ отмечается насыщение. Ранее подобное поведение изотерм намагниченности наблюдалось в легированных АФ-полупроводниках EuTe [5], $GdS_{1,5}$ [6] и $Cu_{0,5}Me_{0,5}Cr_2S_4$ ($Me=In^{3+}$, Ga^{3+}) [7, 8]. Оно связывалось с образованием у примесных ионов ферромагнитных микрообластей типа примесных ферронов.

Как показано в теоретических работах Нагаева [9, 10], в АФ-полупроводнике электрону (дырке) донора (акцептора), из-за выигрыша в энергии s—d-обмена выгодно автолокализоваться около своего донора (акцептора), поддерживая вокруг него среди магнитоактивных ионов ферромагнитный порядок. Такие ферромагнитные микрообласти получили название примесных ферронов

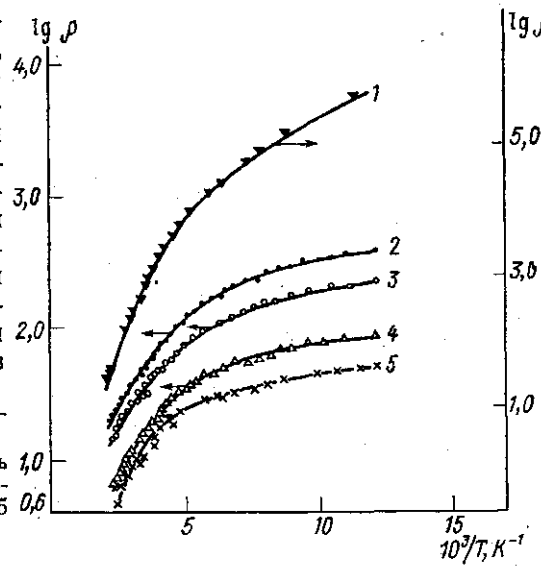

Рис. 2. Температурная зависимость логарифма удельного электросопротивления составов с $x=0$ (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,02 (4) и 0,20 (5)

[9, 10]. В работе [11] указывается, что при достаточно больших радиусах ферронов и их концентрациях как обменное, так и спиновое диполь-дипольное взаимодействие может привести к их ферромагнитному упорядочению с довольно высокой точкой Кюри. По-видимому, с помощью ферронов и их ферромагнетизма можно объяснить сложное поведение намагниченности в указанных твердых растворах. Предположив, что параллельные прямолинейные участки на кривых $n(H)$ (см. рис. 1) вызваны намагничиванием АФ-матрицы, а n_s равно суммарному моменту всех ферронов, имеющихся в матрице, мы определили магнитный момент одного феррона, считая, что каждый примесный ион Cu^{2+} дает одну дырку, образующую вокруг него феррон.

В таблице приводятся результаты этих расчетов. Как видно из таблицы, наибольший магнитный момент феррона наблюдается для состава с наименьшей концентрацией ($x=0,005$). Здесь в эту микрообласть входит $N\approx7$ ионов Cr^{3+}, что близко к 12 — числу ближайших соседних ионов Cr^{3+} по отношению к иону Cu^{2+} в тетраэдрическом узле решетки. Несколько заниженное значение N для этого состава, а также понижение магнитного момента, приходящегося на одну дырку, с увеличением концентрации Cu^{2+} вызвано, по-видимому, неравномерным распределением этих ионов по решетке. В этом случае возможно слияние нескольких ферронов в один; однако слившиеся ферромагнитные микрообласти остаются изолированными одна от другой, о чем свидетельствует невырожденность твердых растворов даже для максимальной концентрации ($x=0,2$). Наличие примесных ферронов должно сильно увеличивать парамагнитную восприимчивость в районе T_C. Действительно, мы наблюдали это увеличение. Например, на рис. 3 показана температурная зависимость обратной парамагнитной вос-

Основные характеристики образцов системы твердых растворов

$$Cu_x^{2+}Cu^{1+}_{(1-x)/2}Al^{3+}_{(1-x)/2}Cr_2S_4$$

x	T_C, К	T_N, К	Θ, К	n, μ_B/моль	n_s, μ_B/моль	M, μ_B/моль	N	ρ, Ом·см		E_A, мэВ		C_M
								$T = 80$ К	$T = 300$ К	$T = 80$ К	$T = 300$ К	
0		19	+89	0,48	0,09			$5,27 \cdot 10^5$	$4,33 \cdot 10^2$	54	193	2,53
0,005			+122	0,53	0,11	22	7,3	$3,98 \cdot 10^2$	$4,66 \cdot 10^1$	20	62	2,46
0,010		33	+141	0,57	0,13	13	4,3	$2,24 \cdot 10^2$	$2,76 \cdot 10^1$	17	53	2,44
0,020	170	44	+157	0,64	0,19	9,5	3,2	$8,71 \cdot 10^1$	$1,62 \cdot 10^1$	16	65	2,08
0,050	320	49	+163	0,91	0,25	5	1,7	$9,57 \cdot 10^1$	$1,57 \cdot 10^1$	5	57	2,04
0,100	354		+263	1,21	0,75	7,5	2,5	$8,82 \cdot 10^1$	$1,38 \cdot 10^1$	6	60	1,57
0,150	358		+267	1,55	1,51	10,1	3,4	$2,09 \cdot 10^1$	$0,34 \cdot 10^1$	9	45	1,28
0,200	362		+291	1,68	1,54	7,7	2,6	$4,62 \cdot 10^1$	$1,07 \cdot 10^1$	7	43	1,25

T_C (T_N) — температура Кюри (Нееля); Θ — асимптотическая парамагнитная точка Кюри, n — магнитный момент на молекулу в поле 45 кЭ при $T = 4,2$ К; n_s — спонтанный магнитный момент на молекулу при $T = 4,2$ К; M — магнитный момент, приходящийся на один примесный по отношению к $Cu_{0,5}Al_{0,5}Cr_2S_4$ ион Cu^{2+}; N — число ионов Cr^{3+} в примесном ферроне; ρ — удельное электросопротивление; E_A — энергия активации; C_M — постоянная Кюри — Вейсса на молекулу.

приимчивости $1/\chi$ состава с $x=0{,}05$, характерная и для других исследованных составов (кроме $x=0$). Видно резкое отклонение от закона Кюри—Вейсса в районе T_C.

В таблице также приводятся асимптотические парамагнитные (Θ), ферромагнитные (T_C) точки Кюри, а также температуры Нееля T_N и постоянные C_M в законе Кюри—Вейсса исследованных составов. Величина T_C определялась экстраполяцией наиболее крутой части кривой $n_s(T)$ на ось температур. Точка Нееля определялась как температура, при которой наблюдался минимум на кривой $1/\chi(T)$. В этом случае величина χ находилась как тангенс угла наклона прямолинейного участка изотермы намагниченности $n(H)$ для полей с $H \geqslant 5$ кЭ.

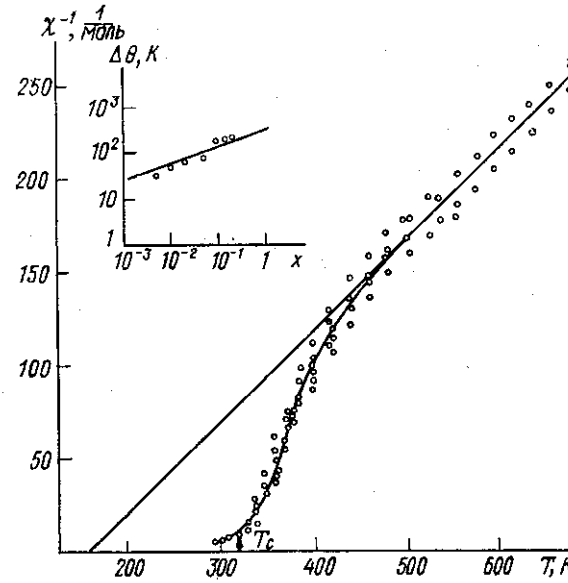

Рис. 3. Температурная зависимость обратной молярной парамагнитной восприимчивости χ^{-1} состава с $x=0{,}05$. На вставке: зависимость $\lg \Delta\Theta$ от $\lg x$

Мы произвели оценку величины s—d-обмена в исследованном материале по увеличению парамагнитной температуры Кюри при введении легирующей добавки, пользуясь следующими соотношениями из [10]:

$$\Delta\Theta = \frac{A^2 S (S+1) \nu}{8\mu}, \tag{1}$$

$$\mu = \hbar^2 \left(3\pi^2 \frac{n}{a^3}\right)^{2/3} \frac{1}{m^*}, \tag{2}$$

где μ — энергия Ферми, S — спин магнитного иона, A — интеграл s—d-обмена, нормированный таким образом, что расщепление электронных подзон при ферромагнитном упорядочении равно AS; ν — отношение числа носителей тока к числу магнитных ионов; a — постоянная решетки; m^* — эффективная масса носителей; n — концентрация носителей на элементарную ячейку.

Формула (1) была получена для широкозонных магнитных полупроводников при условии выполнения неравенства $AS \ll \sqrt{\mu W}$ (W — ширина зоны); она означает, что косвенный обмен через носители тока ренормирует интеграл прямого обмена путем добавления к нему интеграла косвенного обмена. Для данного материала $\nu = x/2$, $n = 8x$ (элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц), поэтому из формул (1) и (2) следует, что $\Delta\Theta = Cx^{1/3}$, где

$$C = \frac{S+1}{8S(24\pi^2)^{2/3}} \frac{a^2 m_0}{\hbar^2} (AS)^2 \frac{m^*}{m_0}. \tag{3}$$

В двойном логарифмическом масштабе мы построили зависимость экспериментально определенной величины $\Delta\Theta=\Theta(x)-\Theta(x=0)$ от концентрации примесных ионов x (вставка на рис. 3). Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с тангенсом угла наклона, равным 1/3, откуда следует, что величина $\Delta\Theta$ есть функция концентрации примесных ионов в степени 1/3. Из этого графика мы нашли C, а затем, подставляя в (3) следующие значения для исследованных нами материалов: $S=3/2$, $a\sim 10$ Å, получили величину $(AS)^2(m^*/m_0)=0{,}37$ эВ^2. Полагая $m^*=m_0$, получаем $AS\sim 0{,}6$ эВ, т. е. в данном материале наблюдается сильный s—d-обмен.

В заключение выражаем благодарность К. П. Белову и Э. Л. Нагаеву за обсуждение результатов и постоянный интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Pinch H. L., Wood M. J., Lopatin E. Mater. Res. Bul., 1970, 5, N 6, p. 425. [2] Kanomata T., Ido H. J. Phys. Soc. Japan, 1974, 36, N 5, p. 1322. [3] Lotgering F. K. Solid State Comm., 1964, 2, N 2, p. 55. [4] Lotgering F. K. In: Proc. Int. Conf. Magnetism. Nottingham, 1964, p. 533. [5] Vitins J., Wachter P. Solid State Comm., 1973, 13, p. 1273. [6] Андрианов Д. Г., Дроздов С. А. и др. ЖЭТФ, 1978, 75, № 6, с. 2228. [7] Белов К. П., Королева Л. И., Цветкова Н. А. ФТТ, 1981, 23, № 2, с. 372. [8] Белов К. П., Королева Л. И. и др. Физ. мет. и металловедение, 1981, 52, № 2, с. 314. [9] Нагаев Э. Л. ЖЭТФ, 1968, 54, № 1, с. 228. [10] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. [11] Нагаев Э. Л. ФТТ, 1971, 13, № 3, с. 891.

Поступила в редакцию
28.10.81

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, т. 24, № 1

УДК 621.375.826

СЕЧЕНИЕ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В F_2^+-ЦЕНТРАХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. Ф. Камалов, Ю. П. Свирко

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. Центры окраски (ЦО) щелочно-галоидных кристаллов интенсивно используются в настоящее время в качестве активной среды для перестраиваемых оптических генераторов ближнего ИК-диапазона [1]. Для получения генерации используется переход между основным и первым возбужденным состояниями, характеристики которых хорошо изучены в линейной спектроскопии. Тем не менее в связи с развитием работ по использованию ЦО в оптических устройствах встает вопрос о полной структуре энергетических уровней, в частности запрещенных в однофотонном поглощении из основного состояния. Информацию о них можно получить с помощью методов нелинейной спектроскопии, например используя спектроскопию двухфотонного поглощения, сечение которого определяется мнимой частью нелинейной кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$. Эффективность методов нелинейной спектроскопии, таким образом, определяется величиной $\chi^{(3)}$. Поэтому актуальным является вопрос об оценке этого главного нелинейно-оптического параметра для ЦО в щелочно-галоидных кристаллах. В нашей работе приводится метод расчета нелинейных кубических восприимчивостей F_2^+-центров; в качестве примера получены значения для сечения двухфотонного поглощения таких центров в кристаллах LiF и KF.