

УДК 537.6

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СЕЛЕНОХРОМИТЕ КАДМИЯ

Бержанский В.Н., Сорокин Ю.В.

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения изучения природы магнитного взаимодействия определенный интерес представляют ферромагнитные халькогенидные шпинели. В системах $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ и $Cd_{1-x}In_xCr_2Se_4$ магнитные ионы хрома занимают только октаэдрические позиции, в то время как в тетраэдрических позициях находятся диамагнитные ионы Cd^{2+} , Ag^+ и In^{3+} . Такая кристаллическая структура позволяет исключить из рассмотрения

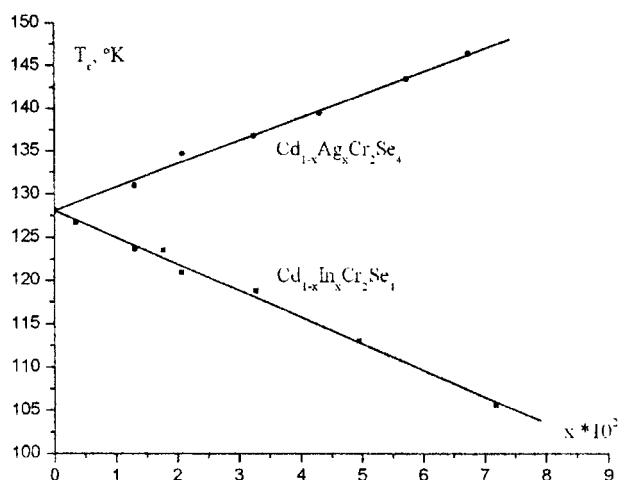


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри в кристаллах $Cd_{1-x}Me_xCr_2Se_4$, где Me – Ag, In.

межподрешеточные А-В взаимодействия и тем самым упростить анализ косвенных обменных взаимодействий.

На рис.1 представлена концентрационная зависимость температуры Кюри в кристаллах $Cd_{1-x}Me_xCr_2Se_4$, где Me – Ag, In. В системе $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ замещение ионов Cd^{2+} ионами Ag^+ в результате компенсации валентности приводит к повышению валентности ионов хрома. Ближайший к замещенной позиции ион Cr^{3+} становится ионом Cr^{4+} . При таком замещении в исследованном диапазоне концентраций T_c линейно возрастает (рис.1).

А в системе $Cd_{1-x}In_xCr_2Se_4$ замещение ионов Cd^{2+} ионами In^{3+} приводит к понижению валентности ионов хрома, т.е. ближайший к замещенной позиции ион Cr^{3+} становится ионом Cr^{2+} . При таком замещении T_c линейно уменьшается с концентрацией индия.

**ИНТЕГРАЛЫ ОБМЕНА И ПАРАМЕТРЫ 3d-ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА
В $Cd_{1-x}Me_xCr_2Se_4$**

В работе [1] было показано, что температура Кюри для системы $CdCr_2Se_4$ в основном определяется обменом в первой координационной сфере и может быть выражена

$$T_c = vzS(S+1)\frac{J}{k}, \quad (1)$$

где v – коэффициент пропорциональности, $z = 6$ – число соседних ионов Cr^{3+} в первой координационной сфере, S – спин иона Cr^{3+} , J – интеграл обменного взаимодействия с ближайшим соседом, k – константа Больцмана. В этой работе было показано, что величина

$$\frac{J}{k} = 14^\circ K. \quad (2)$$

Если в первой координационной сфере находятся два сорта ионов хрома (Cr^{3+} и Cr^{4+}), то температуру Кюри можно записать как

$$T_c = vz(1-x)S_1(S_1+1)\frac{J_1}{k} + vzxS_2(S_2+1)\frac{J_2}{k}, \quad (3)$$

где S_1 и S_2 – соответственно спины ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} , $J_1 = J$ и J_2 – соответственно интегралы обменного взаимодействия с этими ионами центрального иона Cr^{3+} , x – концентрация ионов серебра.

Из равенства (3) следует, что при $x=0$ величина T_{c0} будет равна

$$T_{c0} = vzS_1(S_1+1)\frac{J_1}{k}. \quad (4)$$

С другой стороны из равенства (3) следует

$$\frac{dT_c}{dx} = vzS_2(S_2+1)\frac{J_2}{k} - T_{c0}. \quad (5)$$

В таком случае совместное решение уравнений (4) и (5) дает связь между интегралами обменного взаимодействия J_1 и J_2

$$J_2 = J_1 \frac{S_1(S_1+1)}{S_2(S_2+1)} \frac{T_{c0} + \frac{dT_c}{dx}}{T_{c0}} = \mu \cdot J_1. \quad (6)$$

Для системы $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ (рис.1) экспериментальные значения величин T_{c0} и dT_c/dx равны

$$T_{c0} = 128^\circ K, \quad dT_c/dx = 269^\circ K. \quad (7)$$

Подстановка этих значений в равенство (6) дает значения для величин μ и J_2

$$\mu_1 = J_2/J_1 = 5.81, \quad J_2 = 81.4^\circ K. \quad (8)$$

Для системы $Cd_{1-x}In_xCr_2Se_4$ (рис.1) экспериментальное значение величины dT_c/dx равно

$$dT_c/dx = -308^\circ K. \quad (9)$$

Подстановка этих значений в равенство (6) дает значения для величин μ и J_3

$$\mu_2 = J_3/J_1 = -0.88, \quad J_3 = -12.32^\circ K. \quad (10)$$

Таким образом, интеграл J_2 обменного взаимодействия $Cr^{3+} - Se^{2-} - Cr^{4+}$ положителен и значительно превышает интеграл J_1 , а интеграл J_3 взаимодействия $Cr^{3+} - Se^{2-} - Cr^{2+}$ сравним по величине с J_1 , но имеет противоположный знак.

Согласно выводам теории Андерсона-Завадского [2, 3] интеграл косвенного обменного взаимодействия индивидуальных орбиталей катионов выражается через параметры ковалентности связи лиганд-катион, представляющие собой коэффициент примешивания атомной волновой функции лиганда к волновой функции катиона b_i , энергии возбуждения электрона с лиганда на катион u_i и интеграл внутриаомного обмена J_i^m . Результаты этой теории на случай произвольных катионов и различной заселенности их индивидуальных орбиталей для интегралов косвенного обмена дают следующие выражения.

Для однократно занятых орбиталей, приводящих к антиферромагнитному упорядочению спинов катионов

$$I_{ij}^{1-1} = -b_i^2 b_j^2 (u_i + u_j). \quad (11)$$

Для пустой (или двукратно занятой) орбитали катиона i и однократно занятой орбитали катиона j , приводящих к ферромагнитному упорядочению спинов катионов

$$I_{ij}^{2-1} = b_i^2 b_j^2 J_i^m. \quad (12)$$

В предположении независимости одноэлектронных вкладов интеграл катион-катионного обменного взаимодействия выразится суммой интегралов взаимодействия по всем индивидуальным косвенным связям, осуществляющимися по пяти d-орбиталям катионов и трем p-орбиталям лиганда [4]

$$J_{ij} = \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{d=1}^5 \sum_{p=1}^3 I_{ij}, \quad (13)$$

где $S_{i,j}$ – спины взаимодействующих катионов.

Применяя выражения (11), (12) и (13) к структуре шпинели можно получить выражения для интегралов катион-катионного обменного взаимодействия при произвольном заселении 3d-оболочек катионов ($d^n - d^m$) для различных кристаллографических позиций. Такие выражения были получены в работе [5]. Интеграл катион-катионного взаимодействия для одноименных ионов Cr^{3+} ($d^3 - d^3$) равен

$$J_1 = \frac{4}{27} c (4bJ_1^m - 3cu_1), \quad (14)$$

При взаимодействии разновалентных ионов Cr интегралы катион-катионного взаимодействия имеют вид: в случае $Cr^{3+} - Cr^{4+}$ ($d^3 - d^2$) ионов

$$J_2 = \frac{1}{27} c \{ 4b(2J_1^m + 3J_2^m) - 3c[2(u_1 + u_2) - J_2^m] \}, \quad (15)$$

в случае $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$ ($d^3 - d^4$) ионов

$$J_3 = -\frac{1}{18} c [2b(u_1 + u_3 - 2J_1^m - J_3^m) + 3c(u_1 + u_3)], \quad (16)$$

где $b = b_\sigma^2$ – параметр электронного переноса при σ -переносе лиганд-катион; $c = b_\pi^2$ – параметр электронного переноса при π -переносе лиганд-катион; J_i^m , u_i – соответственно интегралы внутриатомного обмена и энергии возбуждения электрона с лиганда на катион для ионов Cr^{3+} , Cr^{4+} и Cr^{2+} .

Энергии возбуждения электрона с лиганда на катион u_1 и u_2 для ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} измеряются экспериментально из рентгеновских эмиссионных спектров [6, 7, 8] и оптических спектров в ультрафиолетовой области [9, 10, 11], или находятся в результате самосогласованных зонных расчетов [13]. Интегралы эффективного внутриатомного обмена можно оценить, зная параметры Слетера-Кондона или Рака [12] из расщепления термов, различающихся направлением спина одного из электронов в 3d-оболочке. Результаты измерений различных авторов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергии возбуждения лиганд-катион и интегралы внутриатомного обмена.

Ион	Энергия возбуждения с лиганда (Se) на катион u_i , (эВ)	Интеграл внутриатомного обмена J^m , (эВ)
Cr^{3+}	1.7 [13]	1.99 [14]
Cr^{4+}	0.3 [13]	1.48 [14]
Cr^{2+}	0.7 [данная работа]	2.17 [14]

Подстановка известных значений J_1 , J_i^m , u_1 и u_2 и совместное решение равенств (8), (10), (14) – (16) дает следующие выражения для u_3 и параметров электронного переноса:

$$b = 0.077, \quad c = 0.105, \quad u_3 = 0.7 \text{ эВ} \quad (17)$$

Характерной особенностью обмена в халькогенидных шпинелях хрома является то, что даже для одноименных ионов хрома ($d^3 - d^3$) в первой координационной сфере наблюдаются два конкурирующие между собой вклада в обменное взаимодействие: ферромагнитный и антиферромагнитный. Члены, входящие в выражения (14) – (16) со знаком плюс, отвечают за ферромагнитное упорядочение и члены со знаком минус – за антиферромагнитное.

При этом в нелегированной шпинели соотношение между ферромагнитным и антиферромагнитным вкладами равно

$$\frac{J_1^\phi}{J_1^{\phi\phi}} = \frac{4bJ_1^m}{3cu_1} = 1.14. \quad (18)$$

Ферромагнитный вклад в $d^3 - d^3$ - обменном взаимодействии определяется σ -переносом, а антиферромагнитный – π -переносом.

Соотношение вкладов при взаимодействии разновалентных ионов равно: для ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} ($d^3 - d^2$)

$$\frac{J_2^\phi}{J_2^{a\phi}} = \frac{4b(2J_1^m + 3J_2^m) + 3cJ_2^m}{6c(u_1 + u_2)} = 2.43, \quad (19)$$

для ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} ($d^3 - d^4$)

$$\frac{J_3^\phi}{J_3^{a\phi}} = \frac{2b(2J_1^m + J_3^m)}{(2b + 3c)(u_1 + u_2)} = 0.84. \quad (20)$$

Видно, что при взаимодействии $d^3 - d^2$ ферромагнитный вклад почти в 2 раза выше, чем при $d^3 - d^3$ взаимодействии, а в случае $d^3 - d^4$ взаимодействия доминирует антиферромагнитный вклад. Действительно в In-легированных кристаллах возможно возникновение спинового стекла [15].

ВЫВОДЫ

Целью данной работы являлось исследование обменных взаимодействий в структуре шпинелей $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$. Для этого был предложен метод определения параметров 3d-электронного переноса и обменных взаимодействий по концентрационной зависимости температуры Кюри. Исследование показало, что уже в первой координационной сфере наблюдаются два конкурирующие между собой механизма упорядочения – ферромагнитное и антиферромагнитное. При этом причиной изменения температуры Кюри в этой системе является изменение валентности ближайшего иона хрома, который в свою очередь, в зависимости от значения валентности, увеличивает или уменьшает интенсивность косвенного ферромагнитного обмена.

Список литературы

1. Baltzer P.K., Wojtowicz P.J., Robbins M. and Lopatin E. Exchange Interactions in Ferromagnetic Chromium Chalcogenide Spinel. PhysRev. 1966, v. 151, №2, p. 367-377.
2. Anderson P.W. Theory of magnetic interactions: Exchange in isolators and semiconductors. Sol. St. Phys., 1963, v. 14, p. 99-214.
3. Sawatzky G.A., Geertswa W. and Haas C. Magnetic interactions and covalency effects in mainly ionic compounds. J. Magn. Mater., 1976, v. 3, p. 37-45.
4. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М. Металлургия, 1968, стр. 32,132
5. Bayukov O.A. and Savitskii A.F. The Superexchange Model on the Method of Evaluation of Exchange and 3d-Electron Transfer Parameters in the Magnetodielectrics. Phys. Stat. Sol. (b), v. 152, No 2, p. k51-k53.
6. Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферромагнетиках. Киев, Наукова думка, 1985. – 197стр.
7. Fujimori A. and Minomi F. Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds. PhysRev. 1984, v. B30, №2, p. 957-971.
8. Еремин М.В. Межконфигурационные переходы в примесных центрах кристаллов. Спектроскопия кристаллов. Л. Наука, 1978, стр. 39-45.
9. Tippins H.H. Charger-transfer spectra of transition-metal ions in corundum. Phys Rev. 1970, v. B1, №1, p. 126-135.
10. Blazey K.W. Wave-modulated spectra of some Fe^{3+} oxides. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, №5, p. 2273-2280.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СЕЛЕНОХРОМИТЕ КАДМИЯ

11. Kahn F.J., Pershan P.S. and Remeica J.P. Ultraviolet magneto-optical properties of single-crystal orthoferrites, garnets and ferric oxides compounds. Phys Rev. 1969, v. 186, №3. p. 891-918.
12. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л. Химия. 1976. – 352стр.
13. Oguchi T., Kambara T., Condaira K. Self-consistent electronic structures of magnetic semiconductors. I. Ferromagnetic spinels CdCr_2S_4 and CdCr_2Se_4 . Phys Rev. B.–1980, v. 22. №2, p. 872-879.
14. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М. Наука, 1976. – 253стр.
15. P. Colombet, M. Donot, JMMM, **51** 257 (1985).

Поступила в редакцию 14.11.2002 г.