

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ИОНОВ ГАДОЛИНИЯ КАК ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛАХ $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$

© Д.М.Заячук, Р.Д.Иванчук, В.И.Кемпник, В.И.Микитюк

Черновицкий государственный университет,
274012 Черновцы, Украина
(Поступила в Редакцию 27 ноября 1995 г.
В окончательной редакции 10 апреля 1996 г.)

Исследован фазовый переход в примесном кристалле $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$.

Известно, что в химические соединения Gd, как правило, входит в состоянии Gd^{3+} , отдавая на связи свои $5d^1$ - и $6s^2$ -электроны [1]. Однако далеко не ясно, как в этом отношении он будет вести себя в качестве примеси замещения. Особый интерес вызывает ситуация, когда замещаемый им ион металла находится не в состоянии Me^{3+} . Одним из удобных модельных объектов для исследования этой проблемы являются IV–VI системы, для которых основное состояние собственных компонент в подрешетке металла — состояние Me^{2+} [2]. Поведение Gd как примеси в IV–VI системах исследовано в данной работе на примере кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$.

Исследовались магнитная восприимчивость образцов χ и количественное содержание Gd в них. Магнитную восприимчивость измеряли классическим методом Фарадея с точностью на уровне 1%, количественное содержание гадолиния в образцах — методом электронно-зондового микроанализа на анализаторе «Самебах» с точностью на уровне 5% от измеряемой величины.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости Gd χ_{Gd} в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$ некоторых составов, определенная стандартным способом, приведена на рис. 1. Как видно, она достаточно хорошо описывается законом Кюри, особенно в области низких температур. С помощью полученных данных были рассчитаны значения эффективного магнитного момента Gd как примеси $p_{ef}(Gd)$ в кристаллах $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$ различного состава. Расчет проводился по классической для парамагнетика формуле [1]

$$\chi_p = N_p \mu_B^2 p_{ef}^2 / 3kT, \quad (1)$$

где N_p — концентрация парамагнитных ионов, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана. Результаты расчета приведены на рис. 2.

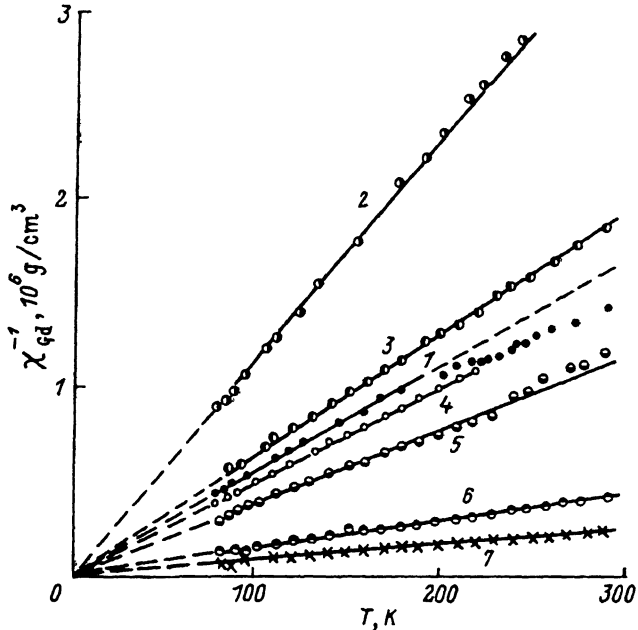


Рис. 1. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости гадолиния как примеси в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Gd})$.

x : 1 — 0, 2 — 0.051, 3 — 0.051, 4 — 0.15, 5 — 0.158, 6 — 0.17, 7 — 0.244.
 $N_{\text{Gd}} (10^{20} \text{ cm}^{-3})$: 1 — 2.13, 2 — 0.84, 3 — 1.4, 4 — 1.73, 5 — 1.73, 6 — 3.95, 7 — 6.45.

Как видно из рис. 2, при изменении x от 0 до 0.15 p_{ef}^2 (Gd) медленно возрастает от величины 37 ± 3 до величины 43 ± 1 , затем в узком диапазоне составов $\Delta x \approx 0.01$ скачком возрастает до величины p_{ef}^2 (Gd) ≈ 63 и при $x \geq 0.17$ перестает зависеть от x .

Значение $p_{\text{ef}}^2 = 63$ равно соответствующей величине для свободного иона Gd^{3+} , которая определяется электронами незаполненной $4f$ -оболочки. Последняя, таким образом, не изменяется под влиянием кристаллического окружения Gd как примеси в исследуемых материалах, сохраняя свои спиновые и орбитальные моменты. Значения p_{ef}^2 в пределах $37-43$ близки к соответствующей величине для свободного иона Gd^{2+} . Минимально возможное значение последней, отвечающее приближению бесконечно широких мультиплетов, равно 42.67 (конечная ширина мультиплетов дает величину p_{ef}^2 на несколько процентов

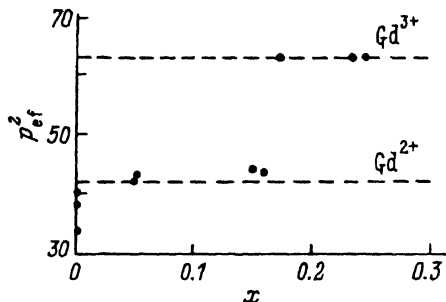


Рис. 2. Зависимость квадрата эффективного магнитного момента примеси Gd в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Gd})$ от состава матрицы кристалла x .

Штриховые линии отвечают значениям p_{ef}^2 свободных ионов Gd^{2+} в приближении бесконечно широких мультиплетов и Gd^{3+} .

выше приведенной). Различия между p_{ef} свободного и примесного ионов Gd^{2+} , особенно существенные для $PbTe(Gd)$, указывают на то, что в отличие от $4f$ -электронов состояние $5d$ -электрона иона Gd^{2+} изменяется под воздействием его кристаллического окружения. Величина этого изменения оказывается зависящей от состава матрицы кристалла, окружающей примесь.

Плавное изменение величины $p_{ef}(Gd^{2+})$ по мере увеличения содержания олова в составе твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$ и его скачкообразное изменение по достижении некоторого критического состава x_c позволяют предположить, что олово есть первопричина этих изменений, а фазовый переход в системе магнитных моментов ионов Gd возникает вследствие перекрытия внешних электронных оболочек олова и иона Gd^{2+} . Правомочность последнего предположения подтверждают и элементарные оценки. Радиус $5d$ -электронной оболочки Gd составляет 5.33 \AA [1]. Ионный радиус Sn^{2+} равен 1.02 , ковалентный — 1.4 \AA [3]. Сумма этих радиусов — величина порядка 6.35 – 6.73 \AA . Постоянная решетки кристаллов $Pb_{0.85}Sn_{0.15}Te$ равна 6.44 \AA [4]. Следовательно, радиус первой координационной сферы для подрешетки металла составляет 4.55 \AA , второй — 6.44 \AA , третьей — 7.89 \AA и т. д. Сопоставляя между собой полученные оценочные величины, можно заключить, что при статистически однородном распределении всех компонент кристалла внешние оболочки олова и Gd^{2+} будут соприкасаться, если содержание олова в кристалле станет таковым, что оно с неизбежностью будет попадать в пределы второй координационной сферы произвольного узла металлической подрешетки, который может занять примесь Gd . Это соответствует случаю, когда в изучаемых твердых растворах один атом Sn приходится на шесть атомов Pb , что примерно соответствует составу $x = 0.15$.

Таким образом, пока при статистически однородном распределении состава кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$ возможно отсутствие непосредственного контакта между внешними электронными оболочками ионов Sn и Gd , последний принимает зарядовое состояние Gd^{2+} — состояние, типичное для собственных металлических компонент систем $A^{IV}B^{VI}$. Переход Gd как примеси в $Pb_{1-x}Sn_xTe(Gd)$ в типичное для себя состояние Gd^{3+} осуществляется тогда, когда содержание олова в кристалле достигает значения, при котором отмеченный контакт становится неизбежным.

Список литературы

- [1] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука. М. (1971). 1032 с.
- [2] Г.А. Калюжная, К.В. Кисилева. Тр. ФИАН СССР 177, 5 (1987).
- [3] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука. М. (1978). 790 с.
- [4] G. Nimtz, B. Schlicht. Narrow-gap Semiconductors. Berlin (1985). P. 1–117.