

Ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$

© Е.П. Скипетров[¶], М.Г. Михеев, Ф.А. Пакпур, Л.А. Скипетрова, Н.А. Пичугин⁺,
Е.И. Слынько*, В.Е. Слынько*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),
119991 Москва, Россия

* Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,
274001 Черновцы, Украина

(Получена 22 мая 2008 г. Принята к печати 10 июня 2008 г.)

Исследованы магнитные свойства твердых растворов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ ($x = 0.02-0.20$, $y = 0.01-0.08$). Обнаружено, что магнитная восприимчивость сплавов состоит из двух вкладов: парамагнитного кюри-вейссовского (область температур $T < 50$ К), связанного, по-видимому, с парамагнетизмом ионов Cr^{3+} , и высокотемпературного ферромагнитного ($T < 300$ К). По величинам парамагнитного и ферромагнитного вкладов получены зависимости концентраций магнитных центров от состава матрицы. Показано, что уменьшение концентрации парамагнитных центров может быть, по крайней мере качественно, объяснено перестройкой электронной структуры при увеличении концентрации германия. Предложена феноменологическая модель, объясняющая характер изменения магнитных свойств при увеличении содержания хрома, и обсуждаются возможные механизмы ферромагнитного упорядочения в исследованных сплавах.

PACS: 71.20.Nr, 71.55.-i, 75.30.Hx, 75.50.Pp, 75.60.Ej

1. Введение

Известно, что легирование твердых растворов на основе теллурида свинца ($Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и др.) магнитными примесями с переменной валентностью (Eu, Gd, Yb, Cr и др.), как правило, вызывает появление парамагнетизма, связанного с наличием магнитных ионов примеси в узлах металлической подрешетки кристалла, и превращает эти материалы в разбавленные магнитные полупроводники (РМП) [1–5]. Характерной особенностью этих примесных РМП является наличие в энергетическом спектре носителей заряда глубоких примесных уровней (примесных зон), положение которых относительно краев разрешенных зон зависит от состава матрицы, типа и концентрации внедренных ионов [6,7]. В большинстве случаев глубокие примесные уровни стабилизируют уровень Ферми в непосредственной близости от краев разрешенных зон — либо в одной из разрешенных зон (случай резонансных уровней), либо в запрещенной зоне. Изменение положения краев зон при вариации состава твердого раствора или под давлением может приводить к пересечению уровней с краями разрешенных зон, перераспределению электронов между локализованными и зонными состояниями, изменению степени заполнения уровней электронами и зарядового состояния примесных ионов.

При этом магнитная активность примесных ионов оказывается непосредственно связанной с их зарядовым состоянием и, следовательно, степенью заполнения примесных уровней электронами [4,5,8,9]. Поэтому перехо-

ды примесных ионов из одного зарядового состояния в другое при изменении состава твердого раствора или под действием внешних факторов (давления, магнитного поля, инфракрасного излучения, облучения быстрыми электронами и т.д.) должны вызывать изменение магнитной активности ионов и магнитных свойств РМП в целом. Наиболее отчетливо эти изменения должны проявляться в тех случаях, когда в одном из возможных зарядовых состояний примесный ион немагнитен, а в другом обладает локализованным магнитным моментом. Так, ионы иттербия, замещающая в кристаллической решетке атомы металла, в состоянии Yb^{2+} ($4f^{14}5s^25p^6$) имеют целиком заполненную $4f$ -оболочку, являются электрически нейтральными и немагнитными. В то же время ионы иттербия в состоянии Yb^{3+} ($4f^{13}5s^25p^6$) электрически активны и обладают локализованным магнитным моментом.

Подобная ситуация характерна, по-видимому, и для примеси хрома. Экспериментально установлено, что $PbTe:Cr$, $PbSe:Cr$ и сплавы $Pb_{1-x}Sn_xTe:Cr$ ($x \leq 0.2$), в которых уровень хрома стабилизирует уровень Ферми в зоне проводимости и в подрешетке металла имеются ионы хрома как в состоянии Cr^{2+} ($3d^4$), так и в состоянии Cr^{3+} ($3d^3$), являются парамагнетиками [4,5,10]. В то же время $SnTe:Cr$, в котором уровень хрома расположен, по-видимому, в валентной зоне ниже уровня Ферми и ионы хрома находятся только в состоянии Cr^{2+} ($3d^4$), проявляет лишь слабый ванфлековский парамагнетизм.

В настоящей работе исследованы магнитные свойства твердых растворов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$, в которых при увеличении концентрации германия происходят переход металл–диэлектрик и изменение степени заполнения

[¶] E-mail: skip@mig.phys.msu.ru
Fax: (495) 9328876

Параметры исследованных образцов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$

№ образца	x	y	a , Å *	a , Å **	T_C , К	Θ , К	χ_0 , 10^{-5} emu/г	N_{para} , 10^{19} см $^{-3}$	N_{ferro} , 10^{19} см $^{-3}$	N_{total} , 10^{20} см $^{-3}$
28-S	0.02	0.010	—	—	180	-0.4	1.18	3.3	—	1.5
28	0.02	0.010	—	—	181	0.2	0.38	1.6	0.45	1.5
26	0.02	0.010	6.452(5)	6.450(4)	176	1.5	0.13	1.0	0.21	1.5
20	0.02	0.010	—	—	283	-0.3	0.90	5.2	1.0	1.6
18	0.03	0.010	6.444(5)	—	—	—	—	—	—	—
16	0.03	0.010	—	—	263	0.0	0.79	3.6	0.87	1.7
14	0.03	0.010	—	—	263	0.0	0.86	3.0	0.78	1.9
10	0.04	0.015	—	6.445(4)	273	1.1	1.30	1.2	1.0	2.3
8	0.05	0.020	6.439(5)	—	—	—	—	—	—	—
6	0.06	0.020	6.435(5)	—	204	2.4	1.39	0.56	1.0	3.3
5	0.07	0.025	6.431(5)	—	—	—	—	—	—	—
4	0.10	0.030	6.422(5)	6.421(4)	171	—	—	—	1.3	4.9
3	0.13	0.050	—	6.400(4)	200	—	—	—	47.4	6.8
2	0.20	0.080	—	6.372(6)	171	—	—	—	75.4	11.1

Примечание. * — данные для монокристаллов, ** — для порошкообразных образцов.

примесного уровня хрома, связанные с перемещением уровня хрома, стабилизирующего уровень Ферми, из зоны проводимости в запрещенную зону [11]. Основными целями работы были изучение характера изменения магнитных свойств $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ в условиях перестройки энергетического спектра носителей заряда при изменении состава матрицы и концентрации примеси и установление связи между магнитными свойствами и электронной структурой этих материалов.

2. Методика эксперимента и образцы

Монокристаллический слиток $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ был синтезирован методом Бриджмена и с помощью струнной резки разрезан на шайбы толщиной ~ 1.5 мм. Концентрации германия и хрома в каждой шайбе определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе Tracor X-ray (см. таблицу). Оказалось, что в соответствии с данными работы [12] германий и хром распределяются определенным образом по длине слитка — их концентрации минимальны и значительно меньше, чем номинальные концентрации в исходном твердом растворе, в начале слитка (шайба 28), и экспоненциально увеличиваются к концу слитка (шайба 1). Характер изменения электрофизических свойств при изменении состава сплава подробно исследован нами ранее в [11].

Для получения информации о кристаллическом качестве исследуемых образцов был проведен рентгеновский анализ исследованных монокристаллов и порошкообразных образцов на дифрактометре ДРОН 4-07. На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдались ярко выраженные рефлексы от всех характерных для гранецентрированной кубической решетки типа NaCl атомных плоскостей, вплоть до рефлекса (800) (рис. 1). Хорошо видно, что от начала слитка до шайбы 4 исследуемые образцы являются однофазными, а смеще-

ние пиков на дифрактограммах связано с изменением постоянной решетки при изменении состава сплава. Затем (начиная с шайбы 3) появляются дополнительные

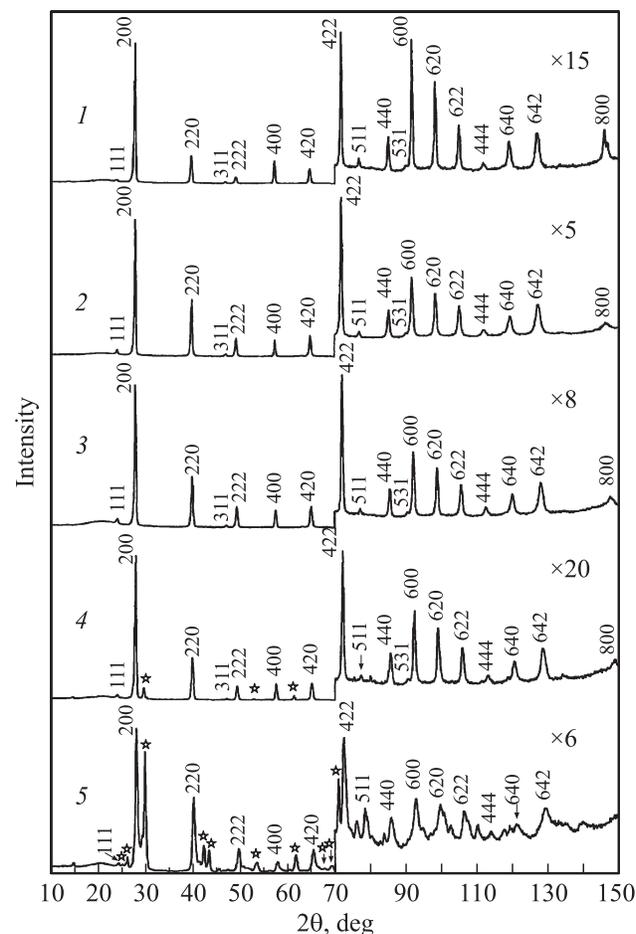


Рис. 1. Дифрактограммы порошкообразных образцов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$. Образцы: 1 — 26 ($x = 0.02$), 2 — 10 ($x = 0.04$), 3 — 4 ($x = 0.10$), 4 — 3 ($x = 0.13$), 5 — 2 ($x = 0.20$).

пики (отмечены звездочками), соответствующие, скорее всего, примесной фазе GeTe. На дифрактограмме шайбы 2 амплитуда этих пиков увеличивается и регистрируются новые слабые пики, не поддающиеся надежной идентификации. Появление дополнительных рефлексов на рентгенограммах образцов 3 и 2 может быть следствием быстрого увеличения концентрации германия в „хвостовой“ части слитка, повышения склонности к образованию второй фазы в процессе роста кристалла в системе PbTe–GeTe и обусловлено возможностью образования при этом твердых растворов, близких по составу к GeTe [13].

В таблице представлены результаты определения постоянной решетки a по положению рефлексов (800) на рентгенограммах монокристаллов и по рентгенограммам порошкообразных образцов. В пределах точности эксперимента эти данные хорошо согласуются друг с другом. Изменение постоянной решетки происходит почти по линейному закону, и только в области низких концентраций германия ($x < 0.04$) зависимость $a(x)$ несколько отклоняется от надежно установленной линейной зависимости для сплавов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($a = a_0 - bx$, $a_0 = 6.466 \text{ \AA}$, $b = 0.482 \text{ \AA}$ [14]), что может быть связано с влиянием примеси на постоянную кристаллической решетки и достижением предела растворимости примеси хрома.

Для проведения магнитных измерений из шайб при азотной температуре выкалывались образцы, близкие по форме к прямоугольным параллелепипедам, весом 0.1–0.2 г, которые затем приклеивались к держателю из немагнитного материала клеем БФ-6 и исследовались с помощью вибрационного магнитометра EG&G PARC M155 (температуры $5 \leq T \leq 300 \text{ K}$, магнитные поля $B \leq 0.5 \text{ Тл}$). Образцы из начала слитка с минимальным содержанием германия и хрома (28-S, 26) исследовались также на сквид-магнитометре Quantum Design ($2 \leq T \leq 300 \text{ K}$, $B \leq 0.02 \text{ Тл}$).

3. Магнитные свойства сплавов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$

Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости (χ) $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ при изменении состава матрицы показало, что в области низких температур ($T < 50 \text{ K}$), в соответствии с известными литературными данными [4,5,10], магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри, по-видимому, вследствие наличия парамагнитных ионов Cr^{3+} (рис. 2). Однако в области высоких температур, кроме традиционного для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ не зависящего от температуры диамагнитного вклада, связанного с восприимчивостью кристаллической решетки, обнаружен дополнительный вклад, имеющий ферромагнитную природу. По мере увеличения содержания германия и при медленном увеличении концентрации примеси хрома (при движении от начала слитка к его концу и при

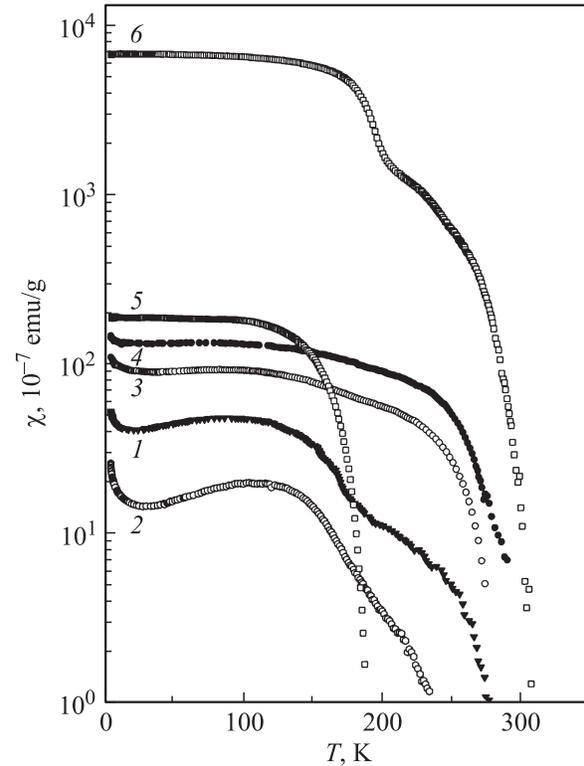


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ при вариации состава сплавов. Образцы: 1 — 28 ($x = 0.02$), 2 — 26 ($x = 0.02$), 3 — 14 ($x = 0.03$), 4 — 10 ($x = 0.04$), 5 — 4 ($x = 0.10$), 6 — 3 ($x = 0.13$).

изменении номера образца от 28 до 4) амплитуда ферромагнитного вклада увеличивается примерно на порядок. Затем (образцы 3, 2) происходит резкое увеличение амплитуды ферромагнитного вклада еще более чем на порядок, связанное, скорее всего, с быстрым экспоненциальным ростом концентрации примеси хрома в конце слитка, а низкотемпературный участок парамагнитного поведения магнитной восприимчивости исчезает.

Кривые намагничивания $M(B)$ исследованных сплавов представлены на рис. 3. С ростом содержания германия и хрома в сплаве наклон зависимости $M(B)$ заметно возрастает, остаточная намагниченность M_r монотонно увеличивается от 10^{-3} до $3.3 \cdot 10^{-1} \text{ emu/g}$. Коэрцитивная сила остается примерно постоянной, составляя $B_c \approx 0.1 \text{ Тл}$, и только в самом конце слитка (образцы 3 и 2) уменьшается до $B_c \approx 0.02 \text{ Тл}$. Температура Кюри T_C в исследованных сплавах определялась путем линейной экстраполяции температурных зависимостей намагниченности, построенных в масштабе $M^2(T)$. Оказалось, что при движении от начала слитка к его концу величина T_C увеличивается от 180 до $\sim 280 \text{ K}$, проходит через максимум при $x = 0.03-0.04$ и затем уменьшается до 170 K (см. таблицу).

Подобное поведение магнитных характеристик наблюдалось ранее в сплавах $Sn_{1-x}Cr_xTe$ с высокими концентрациями хрома (до 5 ат%) [15–18] и объяснялось

образованием ферромагнитных кластеров неизвестной природы в парамагнитной матрице ионов хрома. Можно предположить, что и в нашем случае ферромагнитный вклад в магнитную восприимчивость связан с заметным

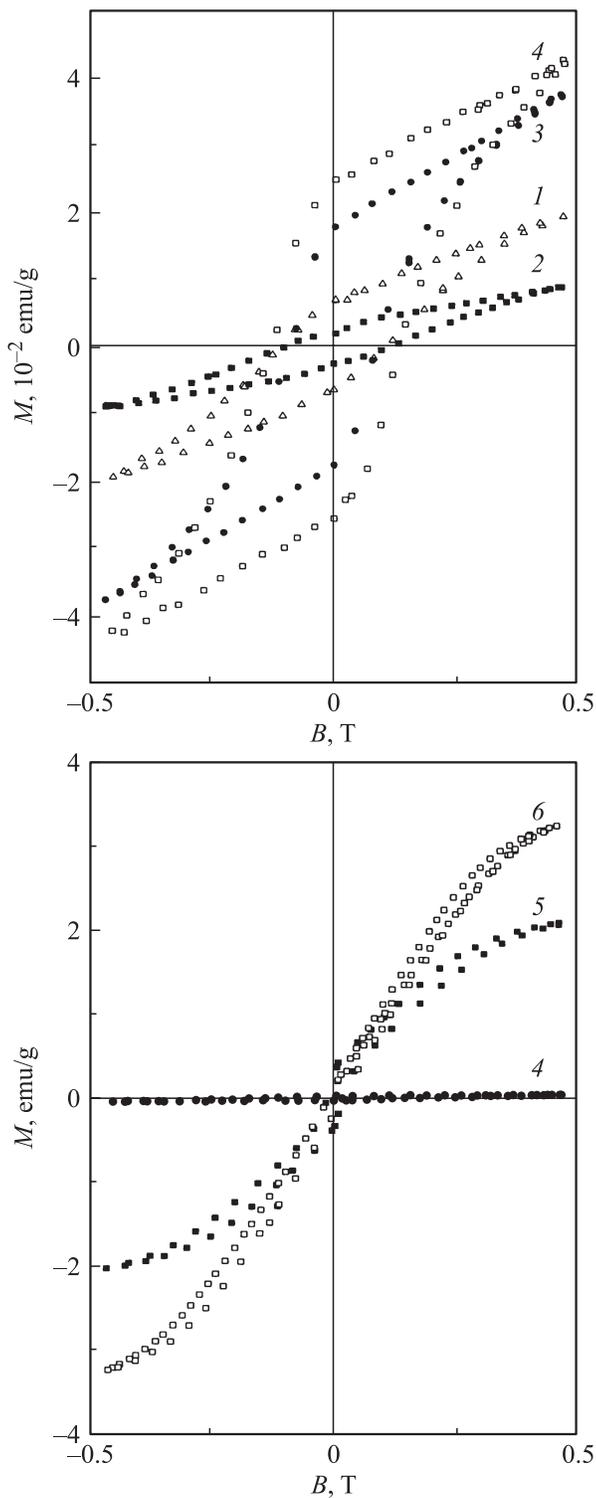


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности в сплавах $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$. Образцы: 1 — 28 ($x = 0.02$), 2 — 26 ($x = 0.02$), 3 — 14 ($x = 0.03$), 4 — 6 ($x = 0.06$), 5 — 3 ($x = 0.13$), 6 — 2 ($x = 0.20$).

превышением предела растворимости примеси хрома, неоднородностью распределения хрома в исследованных образцах и образованием ферромагнитных включений соединений хрома с какими-либо из компонентов твердого раствора. В частности известно, что ферромагнетиками являются соединения $Cr_2Ge_2Te_6$ [19] и ряд соединений системы Cr–Ge [20–22]. Однако температуры Кюри для них составляют $T_C \approx 61$ и $90–120$ К соответственно, а в исследованных нами образцах критическая температура перехода в ферромагнитное состояние заметно выше ($T_C \geq 170$ К). Кроме того, ферромагнитными свойствами обладают теллуриды хрома $CrTe$, Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 и др. [15,23,24]. При этом в зависимости от конкретного состава соединения температура ферромагнитного упорядочения в них может изменяться в широких пределах, достигая комнатной и даже превышая ее ($T_C = 160–360$ К). Тем не менее, опираясь на данные рентгенофазового анализа, мы считаем, что ферромагнитные включения теллуридов хрома не могут занимать значительный объем образца и играть определяющую роль в формировании магнитных свойств исследованных твердых растворов.

4. Кинетика образования магнитных центров при изменении состава сплавов

Температурные и полевые зависимости намагниченности при гелиевой температуре использованы нами для оценки концентрации магнитных центров в образцах и ее зависимости от состава твердых растворов. Сначала для определения концентрации парамагнитных центров в исследованных кристаллах анализировались низкотемпературные участки температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (рис. 2). При этом предполагалось, что в области низких температур ($T < 50$ К) зависимости $\chi(T)$ могут быть описаны законом Кюри–Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

где χ_0 — не зависящий от температуры вклад в магнитную восприимчивость, содержащий как диамагнитный вклад решетки, так и ферромагнитный вклад, C — постоянная Кюри, Θ — температура Кюри.

Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости в соответствии с законом Кюри–Вейсса были перестроены в масштабе $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$, а не зависящая от температуры оптимальная величина вклада χ_0 подбиралась таким образом, чтобы экспериментальные температурные зависимости наилучшим способом аппроксимировались прямыми линиями. На рис. 4 приведен пример вариации вклада χ_0 для одного из исследованных образцов, а на рис. 5 — итоговые температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные по описанной выше схеме после вычитания не зависящего от температуры вклада χ_0 .

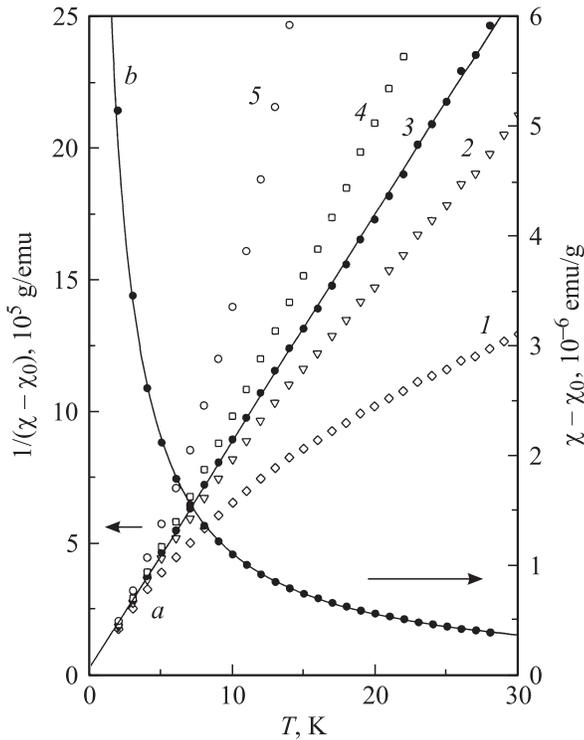


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (*a*) и магнитной восприимчивости за вычетом вклада, определяемого ферромагнитным вкладом и диамагнетизмом решетки, (*b*) в $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ (образец 28-S). Линии проведены в соответствии с законом Кюри–Вейсса. χ_0 , 10^{-5} emu/g: 1 — 1.14, 2 — 1.17, 3 — 1.18, 4 — 1.19, 5 — 1.22.

Затем по наклону и положению прямых, которыми аппроксимировались температурные зависимости $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$, рассчитывались постоянная Кюри C и температура Θ . При расчете концентрации магнитных центров в исследованных образцах мы предполагали, что магнитными центрами являются одиночные ионы Cr^{3+} , для которых основное электронное состояние описывается g -фактором $g = 1.93$ и эффективным спином $S = 3/2$ [25]. Для этого случая концентрация магнитных ионов N_{para} была рассчитана по экспериментально определенной постоянной Кюри C [26]:

$$N_{\text{para}} = 3k_{\text{B}}C/[g^2\mu_{\text{B}}^2S(S+1)], \quad (2)$$

где k_{B} — постоянная Больцмана, μ_{B} — магнетон Бора.

Полученные таким образом параметры, характеризующие магнитные свойства исследованных сплавов, приведены в таблице и представлены на рис. 6. Температуры Кюри в исследованных образцах находятся в интервале от -1 до $+3$ К, что указывает на парамагнитный характер взаимодействия между магнитными центрами. Концентрация парамагнитных ионов N_{para} находится в диапазоне $(0.5-5) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, во всех образцах оставаясь существенно меньше полной концентрации введенной примеси хрома N_{total} . Зависимость концентрации парамаг-

нитных центров от содержания германия $N_{\text{para}}(x)$ немонотонна, проходит через максимум и имеет падающий участок в области нарастания ферромагнитного вклада в восприимчивость. Такое поведение концентрации магнитных ионов может быть, по крайней мере качественно, связано с перестройкой электронной структуры сплавов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ при изменении состава матрицы [11]. Дело в том, что увеличение ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации германия в условиях стабилизации уровня Ферми резонансным уровнем хрома сопровождается перераспределением электронов между зоной проводимости и уровнем хрома и изменением соотношения незаполненных и занятых электронами состояний в примесной полосе хрома. При этом концентрация заполненных электронами состояний, соответствующая концентрации ионов хрома в состоянии Cr^{2+} , должна увеличиваться, а концентрация незаполненных состояний в примесной полосе, соответствующая концентрации ионов хрома в состоянии Cr^{3+} , уменьшаться. Однако количественное сопоставление экспериментальных зависимостей концентрации свободных электронов и концентрации магнитных центров от состава сплава, к сожалению, практически невозможно. В отличие от

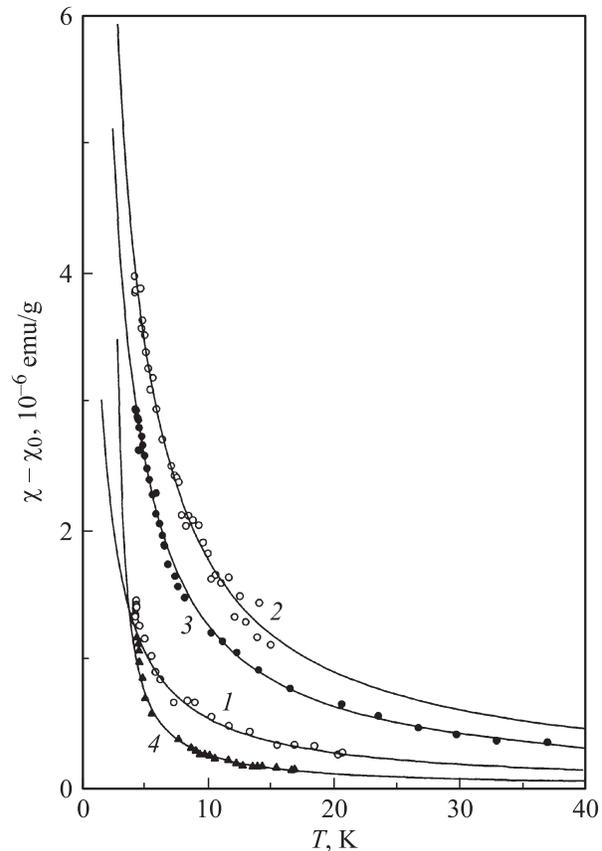


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости за вычетом вклада, определяемого ферромагнитным вкладом и диамагнетизмом решетки, в $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$. Линии проведены в соответствии с законом Кюри–Вейсса. Образцы: 1 — 28 ($x = 0.02$), 2 — 20 ($x = 0.02$), 3 — 16 ($x = 0.03$), 4 — 6 ($x = 0.06$).

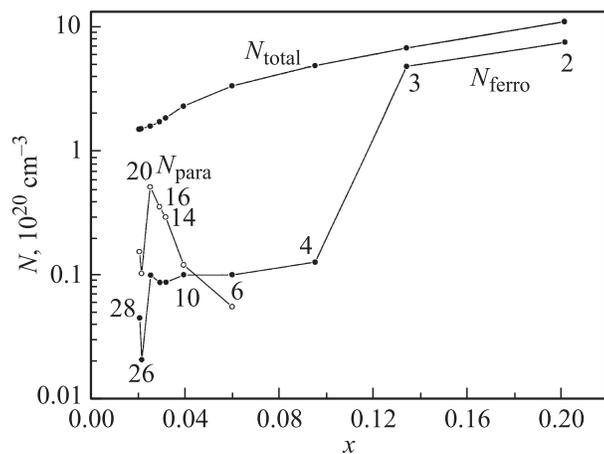


Рис. 6. Зависимости концентраций (N) примеси хрома (N_{total}) и концентраций магнитных центров, определенных по парамагнитному (N_{para}) и ферромагнитному (N_{ferro}) вкладам в магнитную восприимчивость, от содержания германия в сплавах $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$. Указаны номера образцов.

приведенной выше простой модели, оно по крайней мере требует учета изменения степени отклонения от стехиометрического состава при изменении состава матрицы.

Для оценки концентрации магнитных центров мы также использовали экспериментальные полевые зависимости намагниченности при гелиевой температуре (рис. 3). К сожалению, во всех исследованных образцах эти зависимости не достигали насыщения в магнитных полях до 0.5 Тл. По этой причине в качестве намагниченности насыщения M_s принимались максимальные экспериментальные значения намагниченности. Поэтому расчет концентрации магнитных центров, проведенный по этим значениям намагниченности, можно воспринимать лишь как оценку снизу. Кроме того, при этом предполагалось, что магнитными центрами являются ионы хрома в состоянии Cr^{3+} , равномерно распределенные по объему кристалла, и концентрация магнитных центров вычислялась как

$$N_{ferro} = M_s \rho / m, \quad (3)$$

где ρ — плотность образца (8.2 г/см³ для PbTe), $m \approx 3.8 \mu_B$ — эффективный магнитный момент изолированного иона Cr^{3+} [26].

Полученные таким образом концентрации магнитных центров вместе с результатами расчета по низкотемпературной парамагнитной части магнитной восприимчивости и данными по распределению примеси хрома вдоль монокристаллического слитка приведены в таблице и на рис. 6. Хорошо видно, что при $x \leq 0.10$ наблюдается качественное согласие между результатами двух расчетов, и концентрации магнитных центров оказываются на порядок и более меньше концентрации введенной примеси хрома. В то же время в конце слитка при $x > 0.10$ происходит резкое увеличение концентрации магнитных центров, которая приближается к концентрации введенной примеси хрома. Это

обстоятельство свидетельствует о том, что практически все ионы хрома дают вклад в ферромагнитные свойства исследованных сплавов. Кроме того, на наш взгляд, это означает, что обнаруженный в них ферромагнетизм не может быть следствием формирования второй фазы на основе ферромагнитных соединений хрома, поскольку по данным рентгенофазового анализа кубическая фаза типа NaCl остается основной во всех исследованных образцах.

Полученные результаты позволяют предложить следующую феноменологическую модель. При низких концентрациях примеси хрома магнитными центрами являются одиночные ионы Cr^{3+} , взаимодействие между которыми обуславливает парамагнитный ход температурной зависимости магнитной восприимчивости в области низких температур, наблюдавшийся ранее в легированных хромом кристаллах PbSe, PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [4,5,10]. Увеличение концентрации хрома и неравномерность распределения примеси хрома вдоль слитка приводят к уменьшению расстояния между магнитными центрами и появлению областей кристалла, дающих ферромагнитный вклад в магнитную восприимчивость. С ростом концентрации хрома ферромагнитные области поглощают парамагнитные, постепенно захватывая весь объем кристалла, и низкотемпературный парамагнитный участок на температурной зависимости магнитной восприимчивости исчезает.

К сожалению, пока трудно говорить о природе ферромагнетизма в исследованных сплавах. В наиболее подробно изученных РМП на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, легированных марганцем, ферромагнетизм успешно объясняется непрямым взаимодействием магнитных ионов через свободные носители заряда (дырки) валентной зоны (механизмом Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ)) [27–29]. При этом в качестве основных аргументов в пользу такой интерпретации выступают высокая концентрация свободных носителей заряда и сильная зависимость от нее критической температуры T_C . В нашем случае концентрация свободных электронов заметно ниже, она не превышает 10^{19} см^{-3} и уменьшается при увеличении концентраций германия и хрома в образцах [11]. Правда, при этом уменьшение концентрации электронов сопровождается быстрым увеличением концентрации магнитной примеси, а температура Кюри проходит через максимум и уменьшается при приближении уровня Ферми к дну зоны проводимости, что качественно соответствует поведению T_C в модели РККИ.

Тем не менее полезными могут оказаться и другие теоретические модели, в частности предложенные для объяснения ферромагнетизма в РМП с низкими концентрациями свободных носителей заряда. К ним прежде всего относятся модифицированные варианты механизма РККИ, учитывающие существование резонансной примесной зоны вблизи края разрешенной зоны и гибридизацию локализованных состояний примесной зоны с зонными состояниями [30–33], а также модель сверхобмена между ионами примеси, позволившая предсказать

ферромагнитный характер взаимодействия примесных ионов хрома в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ [34–36].

Наконец, все-таки нельзя полностью исключать и возможность образования включений ферромагнитных соединений хрома в исследованных в настоящей работе образцах. Для окончательного решения этого вопроса необходимо получение дополнительных экспериментальных данных, подтверждающих наличие связи между электронными и магнитными свойствами и возможность управления магнитными свойствами исследованных твердых растворов путем изменения параметров зонной структуры с помощью внешних воздействий.

5. Заключение

В настоящей работе обнаружено, что магнитная восприимчивость сплавов $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ состоит из двух вкладов: парамагнитного юри-вейссовского ($T < 50$ К), связанного, по-видимому, с парамагнетизмом ионов Cr^{3+} , и высокотемпературного ферромагнитного ($T < 300$ К), обусловленного, возможно, непрямым обменным взаимодействием магнитных ионов хрома через электроны проводимости. По температурным зависимостям обратной магнитной восприимчивости за вычетом ферромагнитного вклада и диамагнитного вклада решетки определены температуры Кюри и концентрации парамагнитных ионов хрома в исследованных сплавах. Показано, что уменьшение концентрации парамагнитных центров при увеличении концентрации германия может быть объяснено, по крайней мере качественно, перестройкой электронной структуры сплавов, сопровождающейся перераспределением электронов между примесным уровнем и зоной проводимости и изменением соотношения концентраций ионов хрома в состояниях Cr^{2+} и Cr^{3+} .

Установлено, что температура перехода в ферромагнитное состояние составляет $T_C = 170–280$ К и проходит через максимум при увеличении концентраций германия и хрома в образцах. По намагниченности насыщения при гелиевой температуре проведена оценка концентраций магнитных центров в образцах. Установлено, что при концентрациях германия $x > 0.10$ происходит резкое увеличение концентрации магнитных центров, которая приближается к концентрации введенной примеси хрома. Для объяснения характера изменения магнитных свойств сплавов при увеличении содержания хрома предложена феноменологическая модель, предполагающая существование в кристалле областей, дающих пара- и ферромагнитный вклады в магнитную восприимчивость, и поглощение парамагнитных областей ферромагнитными, постепенно захватывающими весь объем кристалла.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Козловскому за проведение рентгеновских исследований, а также А.Н. Васильеву за измерение магнитных свойств ряда образцов на сквид-магнитометре и интерес к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17119, 08-02-01364).

Список литературы

- [1] T. Story. Acta Phys. Polon. A, **92**, 663 (1997).
- [2] T. Story, M. Arciszewska, P. Lazarczyk, A. Lusakowski, M. Gorska, W. Dobrowolski, B. Witkowska, E. Grodzicka, R.R. Galazka. Acta Phys. Polon. A, **92**, 997 (1997).
- [3] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, E.I. Slynko, Yu.K. Vygranenko, M.M.H. Willekens, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. Acta Phys. Polon. A, **90**, 801 (1996).
- [4] T. Story, E. Grodzicka, B. Witkowska, J. Gorecka, W. Dobrowolski. Acta Phys. Polon. A, **82**, 879 (1992).
- [5] E. Grodzicka, W. Dobrowolski, T. Story, Z. Wilamowski, B. Witkowska. Cryst. Res. Technol., **31**, 651 (1996).
- [6] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145**, 51 (1985).
- [7] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [8] E.P. Skipetrov, N.A. Chernova, E.I. Slyn'ko. Phys. Rev. B, **66**, 085 204 (2002).
- [9] E. Skipetrov, E. Zvereva, L. Skipetrova, B. Kovalev, O. Volkova, A. Golubev, E. Slyn'ko. Phys. Status Solidi B, **241**, 1100 (2004).
- [10] T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, W. Dobrowolski, B. Witkowska, J. Voiron. Acta Phys. Polon. A, **87**, 229 (1995).
- [11] Е.П. Скипетров, Ф.А. Пакпур, Н.А. Пичугин, В.Е. Слынько. ФТП, **41**, 1053 (2007).
- [12] Е.Е. Слынько. Вестн. Львов. ун-та. Сер. физ., **34**, 291 (2001).
- [13] D.K. Hohnke, H. Holloway, S. Kaiser. J. Phys. Chem. Sol., **33**, 2053 (1972).
- [14] L.V. Yashina, V. Leute, V.I. Shtanov, H.M. Schmidtke, V.S. Neudachina. J. Alloys Comp., **413**, 133 (2006).
- [15] M. Inoue, H. Oshima, M. Morisaki, H. Yagi, H.K. Fun, T. Tatsukawa. J. Phys. Soc. Jpn., **50**, 1222 (1981).
- [16] M. Inoue, H. Oshima, H. Yagi, T. Tatsukawa. Jpn. J. Appl. Phys., **20**, 2347 (1981).
- [17] M. Inoue, Y. Takai, K. Fukui, H. Yagi, T. Tatsukawa. J. Magn. Magn. Mater., **36**, 255 (1983).
- [18] M. Inoue, M. Matsumoto, H. Kadomatsu, H. Fujiwara. J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 48 (1984).
- [19] V. Carreaux, D. Brunet, G. Ouvrard, G. Andre. J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 69 (1995).
- [20] M. Kolenda, J. Stoch, A. Szytuba. J. Magn. Magn. Mater., **20**, 99 (1980).
- [21] T. Sato, M. Sakata. J. Phys. Soc. Jpn., **52**, 1807 (1983).
- [22] S. Choi, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, Chi-Up Jung, K. Rhie, Bong-Jun Kim, Y.C. Kim. Appl. Phys. Lett., **81**, 3606 (2002).
- [23] J. Dijkstra, H.H. Weitering, C.F. van Bruggen, C. Haas, R.A. de Groot. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 9141 (1989).
- [24] K. Lukoschus, S. Kraschinski, C. Nather, W. Bensch, R.K. Kremer. J. Sol. State Chem., **177**, 951 (2004).
- [25] T. Story, Z. Wilamowski, E. Grodzicka, B. Witkowska, W. Dobrowolski. Acta Phys. Polon. A, **84**, 773 (1993).
- [26] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела (М., Наука, 1978).

- [27] T. Story, P.J.T. Eggenkamp, C.H.W. Swuste, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, L.F. Lemmens. Phys. Rev. B, **45**, 1660 (1992).
- [28] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Science, **287**, 1019 (2000).
- [29] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. Phys. Rev. B, **63**, 195 205 (2001).
- [30] J. Inoue, S. Nonoyama, H. Itoh. Phys. Rev. Lett., **85**, 4610 (2000).
- [31] V.I. Litvinov, V.K. Dugaev. Phys. Rev. Lett., **86**, 5593 (2001).
- [32] V.K. Dugaev, V.I. Litvinov, J. Barnas, A.H. Slobodskyy, W. Dobrowolski, M. Vieira. Phys. Status Solidi B, **236**, 507 (2003).
- [33] V.K. Dugaev, V.I. Litvinov, J. Barnas, A.H. Slobodskyy, W. Dobrowolski, M. Vieira. J. Supercond.: Incorporated Novel Magnetism, **16**, 67 (2003).
- [34] J. Blinowski, P. Kacman, J.A. Majewski. Phys. Rev. B, **53**, 9524 (1996).
- [35] H. Saito, W. Zaets, S. Yamagata, Y. Suzuki, K. Ando. J. Appl. Phys., **91**, 8085 (2002).
- [36] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando. Phys. Rev. Lett., **90**, 207 202 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$

*E.P. Skipetrov, M.G. Mikheev, F.A. Pakpour,
L.A. Skipetrova, N.A. Pichugin⁺, E.I. Slyn'ko*,
V.E. Slyn'ko**

Moscow State University (Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

⁺ Moscow State University
(Faculty of Materials Science),
119991 Moscow, Russia

* Institute of Materials Science Problems,
National Academy of Sciences of Ukraine,
274001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The magnetic properties of $Pb_{1-x-y}Ge_xCr_yTe$ ($x = 0.02-0.20$, $y = 0.01-0.08$) solid solutions have been investigated. It was revealed that magnetic susceptibility of alloys contains two contributions: paramagnetic Curie-Weiss share ($T < 50$ K), connected obviously with the paramagnetism of Cr^{3+} ions, and high temperature ferromagnetic share ($T < 300$ K). From the values of paramagnetic and ferromagnetic contributions dependences of magnetic center concentration on the matrix composition were obtained. It was shown that the decrease of the paramagnetic center concentration may be at least qualitatively explained by the reconstruction of electronic structure under the increase of germanium concentration. The phenomenological model explaining the character of magnetic properties variation under the increase of the chromium content was proposed and the possible mechanisms of ferromagnetic ordering in the investigated alloys were discussed.