

УДК 621.315.592

Д.М. Заячук, Р.М. Мишак  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра напівпровідникової електроніки

## ДРІБНІ КОМПЛЕКСИ МАГНІТНИХ ДОМІШОК У ДІАМАГНІТНІЙ МАТРИЦІ: МАГНІТНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ І ТЕМПЕРАТУРА КЮРІ

© Заячук Д.М., Мишак Р.М., 2011

D.M. Zayachuk, R.M. Myshak

## SMALL COMPLEXES OF THE MAGNETIC IMPURITIES INTO DIAMAGNETIC MATRIX: MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND CURIE TEMPERATURE

© Zayachuk D.M., Myshak R.M., 2011

Проведено моделювання намагніченості і магнітної сприйнятливості (МС) дрібних комплексів магнітних домішок у діамагнітній кристалічній матриці – одиничних центрів, пар і триплетів магнітних домішок з ферромагнітною і антиферромагнітною обмінною взаємодією – як функції індукції магнітного поля, температури і величини обмінних інтегралів. Підтверджено, що температурна залежність високотемпературної парамагнітної МС  $C_{pm}$  як окремих комплексів, так їх сукупності добре описується законом Кюрі – Вейса  $C_{pm} = C/(T - q_p)$ . Водночас показано, що на відміну від ферромагнетиків чи антиферромагнетиків, температура Кюрі  $\theta_p$  для домішок ферромагнітних чи антиферромагнітних елементів у діамагнітній матриці не несе однозначної інформації про величину обмінних інтегралів, а в загальному випадку – навіть про тип обмінної взаємодії між магнітними домішками.

*Ключові слова:* магнітна сприйнятливість, обмінна взаємодія, температура Кюрі, комплекси.

Magnetization and magnetic susceptibility (MS) of the small complexes of magnetic impurities into the crystal diamagnetic matrix, namely single centers, pairs, and triplets of the magnetic impurities with ferromagnetic and antiferromagnetic exchange interaction as a function of magnetic field induction, temperature and magnitude of the exchange integrals is simulated. It is confirmed that the temperature dependence of high temperature paramagnetic MS  $C_{pm}$  of both the different complexes and their aggregate can be properly described by the Curie – Weiss law  $C_{pm} = C/(T - q_p)$ . At the same time it is shown that the Curie temperature for the impurities of ferromagnetic and antiferromagnetic elements as contrasted with ferromagnet and antiferromagnet does not give the unambiguous information about the magnitude of exchange integrals. Furthermore, in the general case it does not give even the certain information about the type of exchange interaction between the magnetic impurities.

*Key words:* Magnetic susceptibility, Exchange interaction, Curie temperature, Complexes.

### Вступ

Властивості магнітних матеріалів і їхніх домішок у різних кристалічних матрицях досліджуються давно. Потужними методами таких досліджень, які широко використовуються,

є, зокрема, вивчення польових залежностей намагніченості і температурних залежностей магнітної сприйнятливості матеріалів.

Парамагнітна сприйнятливість невзаємодіючих атомів чи іонів магнітних елементів описується законом Кюрі:

$$c = C/T. \quad (1)$$

Якщо між такими атомами виникає обмінна феромагнітна чи антиферомагнітна взаємодія, температурний характер МС змінюється. У парамагнітному стані МС як феромагнетиків, так антиферомагнетиків здебільшого добре описується законом Кюрі– Вейса:

$$c_{pm} = C/(T - q_p), \quad (2)$$

де парамагнітна температура Кюрі  $\theta_p$  для феромагнетиків додатна, а для антиферомагнетиків від'ємна.  $\theta_p$  зв'язана з обмінними інтегралами між атомами, що є носіями магнітних моментів, співвідношенням:

$$q_p = \frac{2}{3k_B} \sum_i z_i J_i S_0 (S_0 + 1), \quad (3)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана,  $z_i$  – число відповідних сусідів кожного атома,  $J_i$  – інтеграли обмінної взаємодії атома з кожним із цих сусідів,  $S_0$  – сумарний спин магнітного іона [1, 2].

Температуру Кюрі  $\theta_p$  зазвичай визначають шляхом екстраполяції лінійної ділянки оберненої високотемпературної МС до перетину з віссю температур. Визначена в такий спосіб  $\theta_p$  матеріалів, для яких хімічні елементи з незаповненими внутрішніми  $d$ - чи  $f$ - оболонками, як то  $Mn$ ,  $Eu$ ,  $Gd$  тощо, є домішками у діамагнітній кристалічній матриці чи складовими твердих розчинів, завжди є меншою, ніж парамагнітна температура Кюрі відповідного феро- чи антиферомагнетика, причому зниження  $\theta_p$  тим істотніше, чим менший вміст магнітної компоненти в кристалічній матриці [3–8]. З одного боку, такий результат виглядає цілком природним, оскільки коли концентрація магнітної компоненти у кристалічній матриці зменшується, середня відстань між магнітними іонами зростає, а отже, повинна слабкішати обмінна взаємодія між магнітними іонами. Щоб врахувати цей ефект, формулу (3) взаємозв'язку між обмінними інтегралами і температурою Кюрі для феро- чи антиферомагнетиків часто заміняють модифікованою формулою для їх напівмагнітних твердих розчинів [3–7]:

$$q_p = \frac{2x}{3k_B} \sum_i z_i J_i S_0 (S_0 + 1), \quad (4)$$

де  $x$  – вміст магнітної компоненти у складі твердого розчину в атомних частках. Проте, у цьому зв'язку виникає не менш природне запитання, наскільки оправданим є використання поняття парамагнітної температури Кюрі для неомогенної у мікроскопічному розумінні кристалічної матриці для характеризування обмінної взаємодії між магнітними іонами. Адже тільки у разі “чистого” феро- чи антиферомагнетика, коли  $x = 1$ , ситуація є однозначною. Коли ж  $x$  є меншим, а особливо значно меншим за одиницю, за його фіксованого значення виникає велика кількість можливих комбінацій різних комплексів домішок, які, очевидно, повинні би давати різні значення  $\theta_p$  для одних і тих самих значень обмінних інтегралів. Перевірка цього протиріччя і присвячена ця робота.

Нижче ми подаємо результати модельних розрахунків намагніченості і МС дрібних комплексів магнітних домішок – одиничних ізольованих магнітних центрів, їх пар і триплетів, а також результати аналізу даних цих розрахунків на предмет однозначності та інформативності парамагнітної температури Кюрі, визначеної з оберненої МС, щодо визначення характеру обмінної взаємодії між магнітними іонами.

### Розрахункові співвідношення

МС  $\chi$  розраховували, враховуючи лінійну залежність намагніченості  $M$  від напруженості прикладеного магнітного поля  $H$  в області слабких магнітних полів [1]:

$$M = cH. \quad (5)$$

Намагніченість різного роду магнітних центрів відповідно до [7] розраховували за формулами, наведеними нижче.

Намагніченість одиничних ізольованих центрів  $M_S$ :

$$M_S = M_0 S_0 x_S B_{S_0}(x), \quad (6)$$

де  $M_0 = g m_B N_A / m(x)$ ,  $g$  – фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $N_A$  – число Авогадро,  $m(x)$  – молярна маса сполуки з вмістом  $x$  домішки,  $B_{S_0}(\xi)$  – функція Бріллюена:

$$B_{S_0}(x) = \frac{2S_0 + 1}{2S_0} \coth\left(\frac{2S_0 + 1}{2S_0} x\right) - \frac{1}{2S_0} \coth\left(\frac{x}{2S_0}\right), \quad (7)$$

де  $x = S_0 g m_B H / k_B T$ .

Намагніченість  $NN$  ( $i = 1$ ) і  $NNN$  ( $i = 2$ ) пар  $M_{Pi}$ :

$$M_{Pi} = \frac{1}{2} M_0 x_i \frac{\sum_{S=0}^{S_{\max}} \exp\left[\frac{J_i}{k_B T} S(S+1)\right] S \left[ \sinh\left[\frac{2S+1}{2S} x_p\right] \right] B_S(x_p)}{\sum_{S=0}^{S_{\max}} \exp\left[\frac{J_i}{k_B T} S(S+1)\right] \left[ \sinh\left[\frac{2S+1}{2S} x_p\right] \right]}, \quad i = 1, 2, \quad (8)$$

де  $x_p = S g m_B H / k_B T$ ,  $S_{\max} = 2S_0$ ,  $J_i$  – інтеграли обмінної феромагнітної ( $i = 1$ ) і антиферомагнітної ( $i = 2$ ) взаємодії між  $NN$  і  $NNN$  магнітоактивними іонами відповідно.

Намагніченість  $NN$  ( $i = 1$ ) і  $NNN$  ( $i = 2$ ) відкритих  $M_{oti}$  і закритого триплетів  $M_{ct1}$ :

$$M_{oti} = M_0 x_{oti} \langle S_z \rangle_{oti}, \quad i = 1, 2, \quad (9)$$

$$M_{ct1} = M_0 x_{ct1} \langle S_z \rangle_{ct1}, \quad (10)$$

де

$$\langle S_z \rangle_{oti} = \frac{\sum_{S_a, S_b, m} m \cdot \exp[-E_{oti}(S_a, S_b, m) / k_B T]}{\sum_{S_a, S_b, m} \exp[-E_{oti}(S_a, S_b, m) / k_B T]}, \quad (11)$$

$$E_{oti} = -m g m_b B + J_i [S_b(S_b + 1) - S_a(S_a + 1)], \quad (12)$$

де  $0 \leq S_a \leq 2S_0$ ,  $|S_a - S_0| \leq S_b \leq (S_a + S_0)$ ,  $|m| \leq S_b$ .

$$\langle S_z \rangle_{ct1} = \frac{\sum_{S_a, S_b, m} m \cdot \exp[-E_{ct1}(S_a, S_b, m) / k_B T]}{\sum_{S_a, S_b, m} \exp[-E_{ct1}(S_a, S_b, m) / k_B T]}, \quad (13)$$

$$E_{ct1} = -m g m_b B + J_1 [S_b(S_b + 1) - 3S_0(S_0 + 1)], \quad (14)$$

Якщо деякий хімічний елемент є домішкою заміщення чи компонентом твердого розчину в кристалічній матриці, він з тією чи іншою імовірністю може перебувати у різних кристалографічних позиціях – одиничних ізольованих центрів, пар, триплетів і більших структурних утворень. Якщо розподіл домішки в кристалічній матриці визначається винятково статистичними закономірностями, то імовірність формування того чи іншого комплексу визначатиметься сумарною концентрацією домішки в кристалі і кількістю домішкових атомів у комплексі [7, 9–11]. За фіксованого  $x$  чим більша кількість атомів у комплексі, тим менша імовірність його формування. Якщо у формуванні комплексів спеціально введеної домішки крім законів стохастичного розподілу важливе значення починають мати процеси її взаємодії зі сторонніми неконтрольованими домішками, ситуація може різко змінитися й ізольовані атоми можуть перестати бути домінуючим видом домішкових центрів [12].

### Результати розрахунків і їх аналіз

Модельною домішкою для розрахунків польових залежностей намагніченості та температурних залежностей магнітної сприйнятливості було вибрано Європій, а модельною кристалічною матрицею – телурид свинцю  $PbTe$ . Європій у кристалічній матриці  $A^{IV}B^{VI}$  кубічної модифікації входить у зарядовому стані  $Eu^{2+}$  [7, 13, 14]. Тому величину  $S_0$  під час розрахунків брали  $7/2$ . Для того, щоб результати розрахунку не затінялися різними значеннями концентрації домішки, всі модельні розрахунки були проведені за припущення, що концентрація домішок у різного роду комплексах є однаковою і дорівнює  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Недавні експериментальні дослідження кристалів  $PbTe:Eu$ , вирощених з розплаву методом Бріджмена і легованих Європієм під час росту показали, що за малих концентрацій легуючої домішки  $Eu$  в розплаві для вирощування легованих кристалів у них з великою ймовірністю виникають дрібні включення на основі оксиду Європію  $EuO$  [12,15,16]. У [4] було показано, що саме вони домінують при формуванні найдрібніших комплексів магнітної домішки даного рідкісноземельного елемента у таких кристалах. Враховуючи це, для розрахунків були використані значення обмінних інтегралів  $J_1 = +0.056k_B$  і  $J_2 = -0.13k_B$  еВ, визначені в [12] для домішок  $Eu$ , коли останні у кристалічній матриці  $PbTe$  перебувають в оточенні іонів кисню. Результати розрахунків польової залежності низькотемпературної намагніченості для різних комплексів наведені на рис. 1.

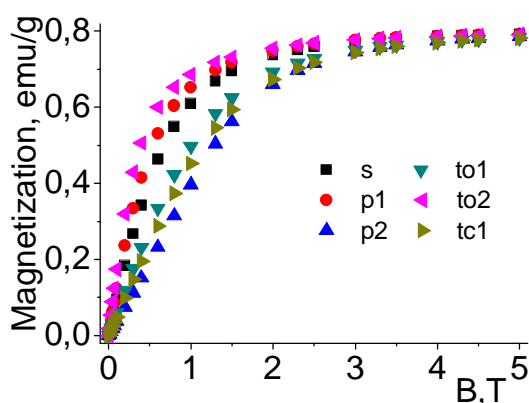


Рис. 1. Залежність розрахованої за формулами (6)–(14) намагніченості різних домішкових комплексів  $Eu^{2+}$  у кристалічній матриці  $PbTe$ . Обмінні інтеграли:  $J_1/k_B = +0.056 \text{ K}$ ,  $J_2/k_B = -0.13 \text{ K}$ . Концентрація домішок у будь-яких комплексах однакова і дорівнює  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .  $T = 1.7 \text{ K}$

З наведених на рис. 1 даних випливає два важливі практичних висновки. Перший: швидкість виходу намагніченості магнітних домішок на насичення залежить від конфігурації домішок у комплексах і характеру обмінної взаємодії між ними. Серед розглянутих комплексів найбільш швидко виходить на насичення намагніченість комплексів у вигляді відкритих трикутників з антиферомагнітною взаємодією, найповільніше – намагніченість домішкових пар з тією ж такою антиферомагнітною взаємодією. Другий: якщо при переході від пар до трикутників домішкових комплексів з антиферомагнітною взаємодією швидкість виходу намагніченості на насичення зростає, то за такого ж переходу для домішкових центрів з феромагнітною взаємодією вона, навпаки, зменшується. “Межею розділу” між зазначеними залежностями для різних комплексів є крива намагніченості ізольованих домішкових центрів.

Зважаючи на отримані особливості поведінки намагніченості різних комплексів від характеру обмінної взаємодії, були досліджені залежності намагніченості таких комплексів від величини обмінних інтегралів. Ці залежності показані на рис. 2.

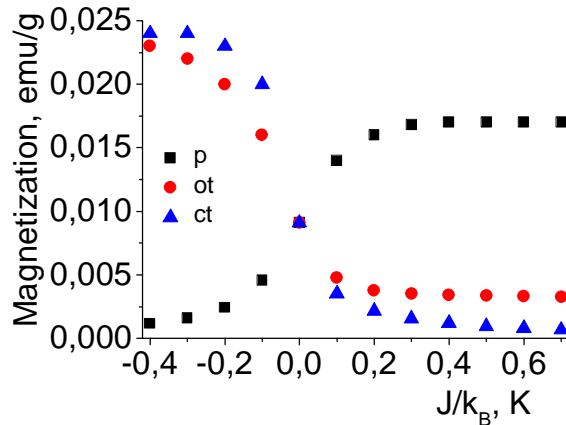


Рис. 2. Намагніченість пар, відкритих та закритих триплетів домішки  $Eu^{2+}$  у кристалічній матриці  $PbTe$  як функція величини обмінних інтегралів за однакової концентрації домішок у комплексах  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .  $B = 0.1 \text{ Тл}$ .  $T = 1.7 \text{ К}$

Як випливає з даних, наведених на рис. 2, характер зміни намагніченості пар і триплетів магнітоактивних домішок при зміні величини обмінних інтегралів є діаметрально протилежним. Якщо у випадку пар перехід від антиферомагнітної до феромагнітної взаємодії супроводжується різким зростанням намагніченості комплексів, то у випадку триплетів ця зміна є протилежною – перехід від антиферомагнітної до феромагнітної взаємодії супроводжується значним зменшенням намагніченості. Звертає також на себе увагу різна швидкість зміни і виходу на насичення намагніченості відкритих і закритих триплетів як в області антиферомагнітної, так в області феромагнітної взаємодії при зміні енергії обмінної взаємодії.

Результати розрахунку намагніченості були використані в подальшому для розрахунку і аналізу температурної залежності МС як різних комплексів магнітних домішок, так їх різних сукупностей. Як і слід було очікувати, в області високих температур температурна залежність МС формально з високою точністю слідує закону Кюрі – Вейса (2). Зважаючи на невисокі значення обмінних інтегралів, використані для модельних розрахунків, обернена МС є лінійною функцією температури фактично вже при  $T > 5 \text{ К}$ . Однак сама парамагнітна температура Кюрі, визначена шляхом екстраполяцій, виявляється не тільки різною за величиною для різних комбінацій домішок у комплексах, чого варто було очікувати, але не завжди правильно відображає не те що величину обмінної взаємодії, але навіть її тип. Це підтверджують дані, наведені на рис. 3, а на прикладі пар і триплетів магнітних домішок з феромагнітною взаємодією. Як можна бачити, у випадку пар взаємодіючих домішок знак температури Кюрі, отриманої з лінійної екстраполяції високотемпературної залежності парамагнітної МС, правильно відображає знак обмінного інтеграла, тобто характер обмінної взаємодії. Водночас для триплетів домішок визначена у такий спосіб температура Кюрі дає протилежний від реального знак обмінного інтеграла. Такою самою є ситуація і для випадку антиферомагнітної взаємодії між домішками.

Природно, що, не даючи правильних результатів для окремих складових, визначена екстраполяцією високотемпературної парамагнітної МС температура Кюрі не дає також однозначних результатів і для різних комбінацій магнітних центрів. Це ілюструють дані, наведені на рис. 3, б для двох різних сукупностей однакової кількості домішок у комплексах: пар з феромагнітною взаємодією  $p_1$  і триплетів з антиферомагнітною взаємодією  $ot_2$  та пар з антиферомагнітною взаємодією  $p_2$  і триплетів з феромагнітною взаємодією  $ot_1$ .

Необхідно зазначити, що отримані результати ніяк не є наслідком використаних для розрахунку значень обмінних інтегралів. Останні впливають тільки на числові значення  $\theta_p$ . Що ж до знака  $\theta_p$  чи її відмінностей для різних поєднань домішок у комплекси при їх однаковій чи різній концентрації, ситуація залишається такою ж неоднозначною. Все наведене вище переконливо доводить, що користуватися лінійними екстраполяціями оберненої високотемпературної МС для

визначення характеру обмінної взаємодії магнітних домішок у діамагнітних матрицях потрібно з великою обережністю. І вже у жодному випадку визначені в такий спосіб числові значення парамагнітної температури Кюрі  $\theta_p$  не можуть бути застосовані для визначення чи контролю величин обмінних інтегралів між магнітними домішками у випадку легуючих домішок у кристалах чи у випадку кристалів розбавлених напівмагнітних твердих розчинів.

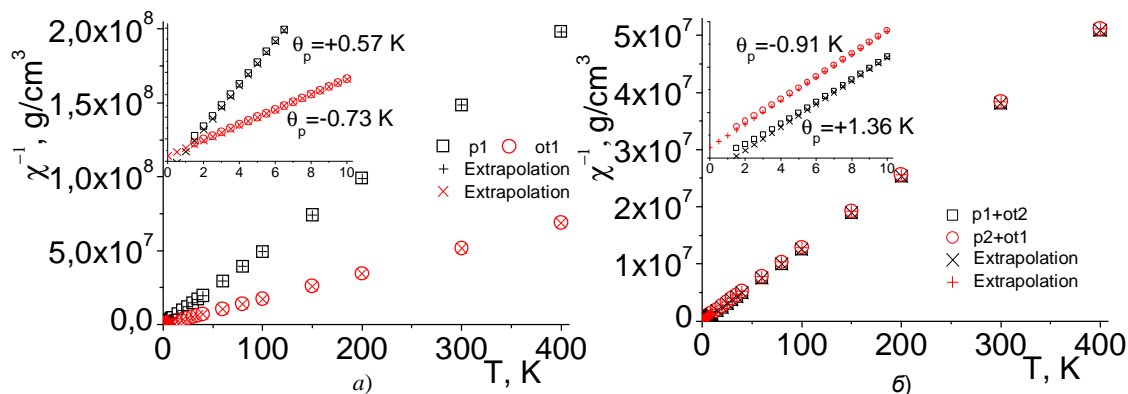


Рис. 3. Обернена МС домішок  $\text{Eu}^{2+}$  у кристалічній матриці  $\text{PbTe}$  як функція температури. Концентрація домішок у парах і триплетах  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .  $B = 0.1 \text{ Тл}$ . Відкриті символи – результати модельного розрахунку, хрести – лінійні екстраполяції високотемпературної МС.  
 (а) Пари  $p1$  і триплети  $ot1$  з феромагнітною взаємодією.  $J_1/k_B = +0.056 \text{ К}$ .  
 (б) Сукупність пар і триплетів домішок з феромагнітною ( $p1, ot1$ ) та антиферомагнітною ( $p2, to2$ ) взаємодією.  $J_1/k_B = +0.056 \text{ К}$ ,  $J_2/k_B = -0.13 \text{ К}$

### Висновки

Проведено модельні дослідження температурних залежностей МС, польових залежностей намагніченості, а також залежностей намагніченості від величини обмінних інтегралів для дрібних комплексів магнітних домішок у діамагнітній кристалічній матриці. Показано, що характер цих залежностей істотно залежить від кількості магнітних домішок у комплексі. Доведено, що в загальному випадку температура Кюрі як параметр обмінної взаємодії є непридатною для визначення величини і типу обмінної взаємодії між магнітними домішками у діамагнітній кристалічній матриці.

### Подяки

Автори щиро вдячні проф. С.Б. Убізському за корисні дискусії.

1. Вонсовский Магнетизм С.В. – М.: Наука, 1971. 2. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. – М.: Мир, 1972. 3. Karczewski G., M. von Ortenberg, Wilamowski Z., Dobrowolski W. and Niewodniczanska-Zawadska J. Sol. State Communs **55**, 249 (1985). 4. Braunstein G., Dresselhaus G., Heremans J., and Partin D. Phys. Rev. B **35**, 1969 (1987). 5. Gorska M., Anderson J.R., Kido G., Golacki Z. Sol. State Communs **75**, 363 (1990). 6. Gorska M., Anderson J.R., Kido G., Green S.M., and Golacki Z. Phys. Rev. B **45**, 11702 (1992). 7. Isber S., Charar S., Fau C., Mathet V., Averous M. and Golacki Z. Phys. Rev. B **52**, 1678 (1995). 8. Jovovic V., Thiagarajan S.J., West J., Heremans J.P., Story T., Golacki Z., Paszkowich W. and Osinniy V. J. Appl. Phys. **102**, 043407 (2007). 9. Kreitman M.M. and Barnett D.L., Chem J. Phys. **43**, 364 (1965). 10. Shapira Y. and Bindilatti V. Appl. Phys. Rev. **92**, 4155 (2002). 11. Hota R.L., Int. J. Modern Phys. B **18**, 2923 (2004). 12. Zayachuk D.M., Mikityuk V.I., Shlemkevych V.V. and Kaczorowski D. J. Cryst Growth (2011) (Прийнята до друку). 13. Gratens X., Isber S. and Charar S. Phys. Rev. B **76**, 035203 (2007). 14. Radzynski T., Lusakowski A., Swiatek K. and Story T. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 405802 (2009). 15. Zayachuk D.M., Mikityuk V.I., Frasunyak V.M., and Shlemkevych V.V. J. Cryst Growth **311** 4670 (2009). 16. Zayachuk D.M. JMMM **322**, 60 (2010).