

Изучение обменных взаимодействий ионов Mn в матрице CdGeAs₂ методом ЭПР

С. В. Гуденко⁺¹⁾, Б. А. Аронзон^{+□}, В. А. Иванов*

⁺Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 117907 Москва, Россия

□Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, 127412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 сентября 2005 г.

Приводятся результаты исследования ЭПР в соединении CdGeAs₂, легированном 6 ат.% Mn. Анализ экспериментальных данных проведен в предположении образования в системе магнитных центров двух типов: Mn_{Cd} – ионов Mn, замещающих Cd²⁺ и имеющих спин $S = 5/2$, и Mn_{Ge} – ионов Mn, замещающих Ge⁴⁺ и образующих с двумя “тяжелыми” дырками комплекс Mn²⁺ + 2p со спином $S = 1/2$. Отсутствие сигналов от изолированных центров и лоренцева форма кривой поглощения свидетельствуют о сильном обменном сужении спектра и о распространении изотропного обменного взаимодействия с участием Mn_{Ge} на расстояния, существенно превышающие параметр решетки. Показано, что обменное взаимодействие между комплексами Mn²⁺ + 2p является ферромагнитным и на 3 ÷ 4 порядка превосходит величину характерного суперобменного взаимодействия с участием центров Mn_{Cd}. Вид температурной зависимости восприимчивости, полученной двойным интегрированием спектров, указывает на образование при температуре ~ 250 К слабо взаимодействующих между собой областей наноскопических масштабов с ферромагнитно упорядоченными комплексами Mn²⁺ + 2p.

PACS: 73.61.Le, 75.30.-m, 75.50.Pp, 76.30.-v, 85.75.-d

1. Введение. Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе матриц A^{III}B^V и A^{II}B^{IV}C₂^V являются одним из наиболее перспективных семейств материалов для спинтроники [1, 2]. Это обусловлено возможностью легирования алмазоподобных матриц переходными элементами (ТМ = Mn, Fe, Cr и др.) в довольно широких пределах, высокой подвижностью носителей дырочного типа, высокими температурами Кюри, а также технологичностью их получения в виде качественных монокристаллов и пленок. В матрице A^{II}B^{IV}C₂^V в зависимости от степени легирования переходные элементы могут замещать в различных пропорциях как позиции A^{II} элементов второй группы, так и позиции B^{IV} элементов четвертой группы. Как показывают расчеты [3], например, для матриц CdGeP₂ и ZnGeP₂ при замещении позиций двухвалентных Cd и Zn ионами Mn²⁺ со спином $S_2 = 5/2$ основное состояние полученных соединений должно быть антиферромагнитным, однако эксперименты [4, 5] показывают обратное: при оптимальных уровнях легирования они оказываются ферромагнетиками с довольно высокими критическими температурами (320 и 350 К). В работах [6–9] рассмотрены возможные механизмы возникновения

ферромагнитного обмена в РМП типа A^{III}B^V. Показано, что ферромагнетизм в РМП дырочного типа обусловлен так называемым кинематическим механизмом обмена, который осуществляется посредством виртуальных переходов *d*-электронов между ионами ТМ через незанятые валентные и примесные состояния вблизи потолка валентной зоны. Приложение развитых представлений к соединениям на основе матриц A^{II}B^{IV}C₂^V показывает, что кинематический обмен должен осуществляться между комплексами ТМ²⁺ + 2p, состоящими из переходного элемента в позиции B^{IV} и двух “тяжелых” дырок валентной зоны. Вследствие антиферромагнитного характера обменного взаимодействия спина $S_2 = 5/2$ электронов *d*-оболочки ТМ²⁺ с угловым моментом дырок $S_p + S_p = 3/2 + 3/2 = 3$ комплекс имеет результирующий спин $S_1 = 1/2$. Таким образом, тройные РМП дырочного типа на основе матриц A^{II}B^{IV}C₂^V должны состоять из двух относительно слабо связанных между собой магнитных подсистем: 1) комплексов ТМ²⁺ + 2p в позициях B^{IV}, взаимодействующих между собой посредством кинематического обмена и 2) локальных спинов ТМ²⁺ в позициях A^{II}, взаимодействующих между собой, предположительно, антиферромагнитным образом.

¹⁾e-mail: gudenko@imp.kiae.ru

В настоящей работе магнитные свойства тройного соединения CdGeAs_2 , легированного $c = 6$ ат.% Mn, исследованы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поскольку вид наблюдаемых спектров оказывается весьма чувствительным к характеру и величине обменных взаимодействий. Ранее в работе [10] была разработана технология изготовления образцов этого соединения с концентрацией Mn вплоть до границы области гомогенности (≈ 34 ат.% Mn) и исследованы их магнитные и проводящие свойства. Оказалось, что при содержании Mn более 6 ат.% образцы проявляют ферромагнитные свойства, причем температура перехода, например, для 18 и 34 ат.% Mn составила около 355 К. Образцы с меньшей концентрацией Mn оставались парамагнитными вплоть до гелиевых температур. В близком по структуре и свойствам халькопирите ZnGeP_2 $c \approx 2$ ат.% Mn, исследованном методом ЭПР, отчетливо наблюдались тонкая и сверхтонкая структуры изолированных центров Mn^{2+} и комплексов $\text{Mn}^{2+} + p$, однако концентрация Mn оказалась недостаточной для проявления в полной мере межпримесных взаимодействий [11]. Как показало проведенное нами исследование, межпримесные взаимодействия при концентрации Mn около 6 ат.% приводят к кардинальным изменениям в спектре ЭПР, однако они еще не слишком интенсивны, чтобы привести к исчезновению в изучаемой области температур собственно сигнала ЭПР вследствие полноценного фазового перехода в магнитоупорядоченную фазу. Это позволило изучить характер обменных межпримесных взаимодействий, оценить их величины и сделать выводы о магнитном фазовом состоянии системы.

2. Методика эксперимента. Монокристаллический образец состава CdGeAs_2 , легированный $c = 6$ ат.% Mn, был получен направленной кристаллизацией расплава при использовании вертикального варианта метода Бриджмена. Однофазность состава образца контролировалась при помощи рентгенофазового анализа, который показал отсутствие ферромагнитных фаз типа Mn–As. Рентгеноструктурный анализ исследуемого образца показал, что атомы Mn замещают как изовалентные позиции Cd^{2+} , так и позиции четырехвалентного Ge^{4+} , причем примерно с равной вероятностью [10]. На монокристалле были проведены измерения эффекта Холла и термоэдс, которые показали, что образец имеет активационную проводимость дырочного типа с энергией активации 175 мэВ, концентрация и подвижность свободных носителей заряда при комнатной температуре равны, соответственно, $6.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $160 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$. Глубина проникновения электромагнитного поля с частотой

≈ 10 ГГц в этих условиях составляет доли миллиметра, то есть сравнивается и даже становится меньше размеров исследуемого монокристалла. В связи с этим ЭПР измерения проводились как на монокристаллическом образце, так и на порошковом образце, полученном при размалывании монокристалла. Характерный размер частиц порошка составлял несколько микрон. Для проведения опыта порошок помещался в кварцевую ампулу и затем фиксировался в ней парафином. Размалывание в порошок применялось для предотвращения искажения формы линии ЭПР и данных по восприимчивости вследствие вытеснения высокочастотного поля из образца при повышении температуры и соответствующем росте удельной проводимости. Характерная масса образцов составляла $15 \div 20$ мг.

Запись спектров осуществлялась на ЭПР спектрометре Bruker ESP-300, оснащенный проточным гелиевым криостатом Oxford Instruments. Регистрировалась первая производная сигнала поглощения. Измерения проводились на частоте $\nu \approx 9.46$ ГГц в диапазоне температур от 4 до 300 К.

3. Результаты эксперимента. Экспериментальные результаты представлены на рис.1–4. На

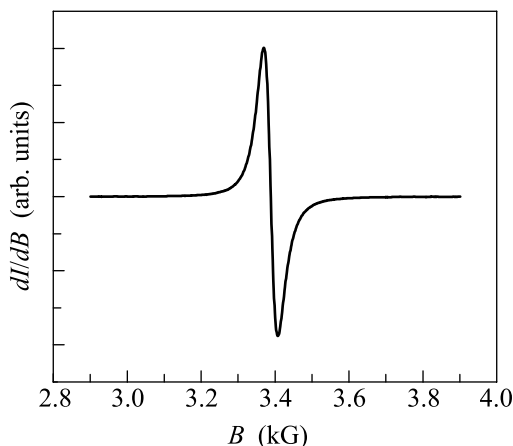


Рис.1. Спектр ЭПР ионов Mn при $T = 290$ К на частоте $\nu \approx 9.46$ ГГц в размолотом монокристалле состава CdGeMnAs_2 : Mn 6 ат.%

рис.1 приведен пример спектра при $T = 290$ К. Форма линии поглощения для порошкового образца во всем диапазоне исследованных температур хорошо описывается лоренцевой кривой. Отношение пиков второй производной было близко к 4. (Напомним, что для гауссовой кривой это отношение равно 2.24, для лоренцевой – точно 4.) Форма линии для монокристаллического образца также была близка к лоренцевой, однако при температурах выше ≈ 200 К становилась

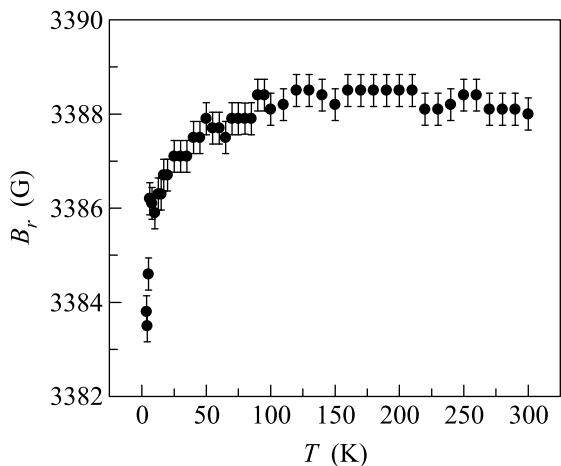


Рис.2. Зависимость величины резонансного поля от температуры в размолом монокристалле состава CdGeMnAs₂ : Mn 6 ат.%

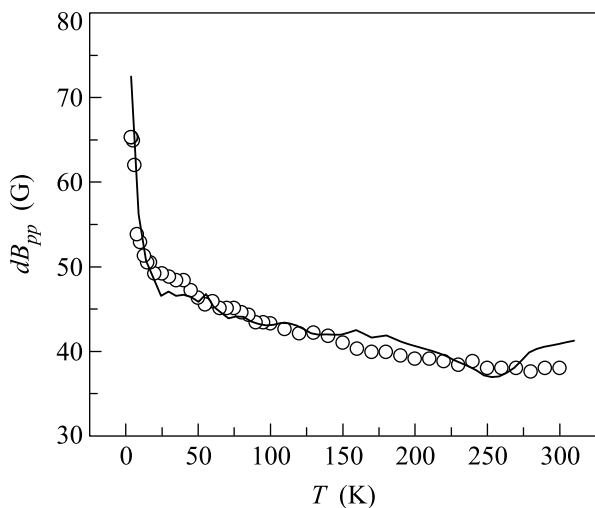


Рис.3. Зависимость ширины линии dB_{pp} от температуры в размолом монокристалле состава CdGeMnAs₂ : Mn 6 ат.%. \circ – экспериментальные точки, точность измерений примерно равна размеру значка. Сплошная кривая построена по формуле (20) при значениях параметров $G = 174$ К и $dB_0 = 20.5$ Гс

не совсем симметричной, приобретая черты дайсоновской кривой [12]. Именно это обстоятельство побудило нас к проведению экспериментов на порошковом образце, для которого глубина проникновения СВЧ поля превосходит характерный размер частиц порошка.

На рис.2 представлены данные по величине резонансных полей B_r в порошковом образце. Положение линии слабо зависело от температуры и соответствовало величине фактора спектроскопического расщепления $g_{exp} = 1.994 \pm 0.001$. Лишь в области ниже 20 К

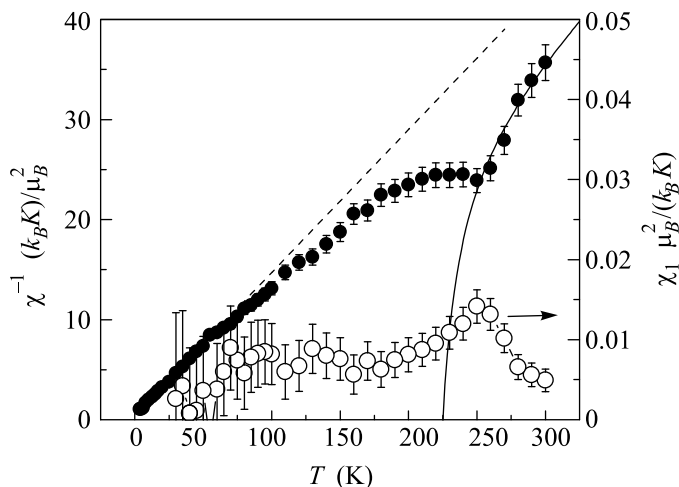


Рис.4. Температурная зависимость обратной восприимчивости χ^{-1} (в расчете на один ион Mn) размолом монокристалла состава CdGeMnAs₂ : Mn 6 ат.% (\circ), температурная зависимость восприимчивости центров Mn_{Ge} χ_1 (\bullet), штриховая кривая – температурная зависимость обратной восприимчивости центров Mn_{Cd} χ_2^{-1} , сплошная кривая построена по формуле (7) с параметрами $x = 0.4$, $\Theta_1 = 255$ К и $\Theta_2 = -3$ К

наблюдалось уменьшение резонансного поля примерно на 5 Гс, что соответствовало росту g -фактора на $\Delta g_{exp} \approx 0.003$. Зависимость величины резонансного поля от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей монокристаллического образца была довольно слабой: разброс полей не превышал нескольких гаусс.

С понижением температуры во всем диапазоне наблюдался монотонный рост ширины линии от ≈ 38 Гс при 300 К до ≈ 65 Гс при 5 К (см. рис.3). Для характеристики ширины выбрано расстояние по полю между пиками первой производной dB_{pp} . При этом, как и для величины резонансного поля, изменение ширины линии в зависимости от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей было также слабым и не превышало $1 \div 2$ Гс.

Магнитная восприимчивость χ получена двойным интегрированием измеренных спектров. На рис.4 приведены данные по величине обратной восприимчивости χ^{-1} (здесь и ниже используется значение χ в расчете на один ион Mn в единицах μ_B^2/k_B К, μ_B – магнетон Бора, k_B – константа Больцмана). Видно, что ее температурный ход заметно отличается от простого $\chi = C/(T - \Theta)$ закона Кюри–Вейсса и имеет некоторые особенности. Области $T > 250$ К по сравнению с областью $T < 200$ К соответствуют существенно более высокому значению температуры Θ , но значительно меньшему значению константы C .

4. Обсуждение результатов эксперимента.

В соответствии с представлениями, сформулированными во Введении, будем считать, что в рассматриваемой системе образуются два вида магнитных примесных центров. Это ионы Mn, замещающие места Cd (Mn_{Cd}) и находящиеся в двухвалентном ($3d^5$) S -состоянии с орбитальным моментом $L = 0$ и результирующим спином $S_2 = 5/2$, и ионы Mn, замещающие позиции четырехвалентного Ge^{4+} (Mn_{Ge}) и образующие с двумя “тяжелыми” дырками валентной зоны комплекс $Mn^{2+} + 2p$ с результирующим спином $S_1 = 1/2$. Центры Mn_{Cd} могут участвовать в суперобменном взаимодействии как между собой, так и с центрами Mn_{Ge} ; доминирующим видом взаимодействия между центрами Mn_{Ge} является ферромагнитный кинематический обмен.

Аксиальное отклонение симметрии кристаллического окружения от чисто кубической должно для ионов со спином $S_2 = 5/2 > 1/2$ приводить к тонкому расщеплению спектра на 5 компонент. Например, для ионов Mn в близком по структуре халькопирите $ZnGeP_2 : Mn (\approx 2 \text{ ат.}\%)$ [11] величина расщепления между соседними компонентами достигала значений порядка 170 Гс, что соответствует для взаимодействия вида

$$H_{CF} = -DS_z^2 \quad (1)$$

константе кристаллического поля $D \cong 10^{-2} k_B K$. Кроме того, каждая из компонент тонкой структуры расщеплялась на шесть линий сверхтонкой структуры вследствие взаимодействия

$$H_{HF} = ASI \quad (2)$$

с ядерным моментом ^{55}Mn $I = 5/2$. Величина константы $A \cong (0.7 \div 0.8) \cdot 10^{-2} k_B K$ [13] сравнима с величиной D . Полагая, что примерно половина ионов Mn замещают позиции Cd и находятся в состоянии со спином $S_2 = 5/2$, нетрудно оценить второй спектральный момент, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, $\hbar^2 M_{2dd} \approx 3 \cdot 10^{-5} (k_B K)^2$ (\hbar – постоянная Планка), и соответствующее ему уширение линии $dB_{ppdd} \approx 80 \div 100$ Гс. Однако, как показывает эксперимент (см. рис.1), ни тонкая, ни сверхтонкая структуры, ни диполь-дипольное уширение линии в наших образцах не наблюдаются. Это наряду с лоренцевой формой линии указывает на сильное обменное сужение спектра. Отсутствие двух различных линий от центров Mn_{Ge} и Mn_{Cd} свидетельствует также о том, что реализуются условия узкого горла, то есть что скорость спин-решеточной релаксации много меньше характерных обменных частот [14].

Обменные взаимодействия в изучаемой системе можно представить в следующем виде:

между спинами Mn_{Ge}

$$H_{11} = - \sum_{i < j} J_{(11)ij} \mathbf{S}_{1i} \mathbf{S}_{1j}, \quad (3)$$

между спинами Mn_{Cd}

$$H_{22} = - \sum_{i < j} J_{(22)ij} \mathbf{S}_{2i} \mathbf{S}_{2j}, \quad (4)$$

и между спинами Mn_{Ge} и Mn_{Cd}

$$H_{12} = - \sum_{i,j} J_{(12)ij} \mathbf{S}_{1i} \mathbf{S}_{2j}, \quad (5)$$

суммирование проводится по всем возможным парам взаимодействующих ионов Mn, индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к центрам Mn_{Ge} и Mn_{Cd} . Будем считать, в соответствии с [6–9], что характерная величина констант кинематического обмена (3) существенно превосходит константы взаимодействий (4) и (5), то есть что

$$J_{(11)} \gg |J_{(12)}| \approx |J_{(22)}|. \quad (6)$$

В этом случае для магнитной восприимчивости системы в рамках теории среднего поля можно положить

$$\chi \cong \chi_1 + \chi_2 \cong \frac{x C_1}{T - \Theta_1} + \frac{(1-x) C_2}{T - \Theta_2}, \quad (7)$$

где x – относительная доля Mn_{Ge} , $C_1 = g_1^2 S_1 (S_1 + 1) \mu_B^2 / 3k_B$, $C_2 = g_2^2 S_2 (S_2 + 1) \mu_B^2 / 3k_B$ – константы Кюри, Θ_1 и Θ_2 – температуры Кюри–Вейсса, причем $\Theta_1 \gg |\Theta_2|$. В соответствии с экспериментальными данными по положению линии (см. рис.2) для величин g -факторов можно считать $g_1 \cong g_2 \cong g_{exp} \cong 2$. Аппроксимация экспериментальных данных по магнитной восприимчивости на участке $T > 250$ К формулой (7) позволяет оценить значения $x \cong 0.4$, $\Theta_1 \cong 225$ К и $\Theta_2 \approx -3$ К (см. рис.4).

Используя известное соотношение для температуры Кюри–Вейсса [15]

$$\Theta = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_j J_{ij} \quad (8)$$

и полагая, что $J_{(11)ij} \neq 0$ лишь для z_{11} соседних мест Ge, то есть что $\sum_j J_{(11)ij} = cx z_{11} J_{(11)}$, можно оценить усредненную величину

$$\begin{aligned} J_{(11)} &= \langle J_{(11)ij} \rangle = 3k_B \Theta_1 / cx z_{11} S_1 (S_1 + 1) \cong \\ &\cong 166 k_B \Theta_1 / z_{11} \cong 3.75 \cdot 10^4 k_B K / z_{11}. \end{aligned} \quad (9)$$

Видно, что величина $J_{(11)}$ оказывается довольно большой: в предположении, что взаимодействие распро-

страняется на $z_{11} \approx 300 \div 1000$ мест Ge (см. ниже), значение $J_{(11)}/k_B$ может составить величину от нескольких десятков до 100 и даже более градусов.

При уменьшении температуры ниже $T \approx \Theta_1$ температурный ход восприимчивости существенно изменяется. Перераспределение ионов Mn между местами Cd и Ge при понижении температуры мало вероятно. В силу слабого взаимодействия между ионами Mn_{Cd} также мало вероятно изменение величин S_2 и C_2 . Это означает, что для описания температурной зависимости χ_2 можно пользоваться приближением Кюри–Вейсса с прежними (высокотемпературными) параметрами. С другой стороны, в системе Mn_{Ge} в этой области температур следовало бы ожидать проявления признаков ферромагнитного упорядочения. Пренебрегая в силу (6) взаимодействием между подсистемами Mn_{Ge} и Mn_{Cd} , можно в этих условиях оценить восприимчивость χ_1 , вычитая из полной экспериментально полученной восприимчивости χ величину χ_2 . Полученная таким образом температурная зависимость χ_1 также приведена на рис.4. Кривая имеет максимум при $T \cong 250$ K, причем в этой точке $\chi_1 \ll \chi_2$. При понижении температуры ниже 100–150 K это неравенство еще более усиливается: даже с учетом ошибки измерений значения восприимчивостей в этой области отличаются на порядок и более. Вид кривой $\chi_1(T)$ имеет сходство с температурной зависимостью восприимчивости для антиферромагнетика, однако положительное значение температуры Кюри–Вейсса Θ_1 в высокотемпературной области исключает эту возможность. Как показано в [16], пространственные флуктуации концентрации магнитной примеси, возникающие как статистически, так и вследствие наличия собственных дефектов (образовавшихся, например, в процессе роста кристалла), могут приводить при быстро спадающем от расстояния обменном взаимодействии к возникновению при понижении температуры локального ферромагнитного порядка в областях наноскопических масштабов (ферромагнитных кластеров). Образование областей с повышенной концентрацией центров Mn_{Ge} в нашем случае может быть связано с увеличением энергии связи при уменьшении расстояния между примесями вследствие роста интеграла перескока для t_2 – волновых функций d -электронов через коллективизированные дырки. Абсолютная величина магнитного момента, приходящаяся на один центр Mn_{Ge} , в максимуме восприимчивости χ_1 равна $\mu_1 = \chi_1 B_r / x \cong 8.5 \cdot 10^{-3} \mu_B$, то есть не превосходит и сотой доли от максимально возможной. Это означает, что направления магнитных моментов рассматриваемых областей распределены в пространстве почти

хаотически. Как показано в [17], в случае образования магнитоупорядоченных областей с результирующим спином $NS_1 > 1/2$ (N – целое число) малая восприимчивость системы при понижении температуры ниже критической может быть обусловлена анизотропией взаимодействия с кристаллическими полями вида (1).

Для оценки констант обменных взаимодействий (3)–(5) из экспериментально измеряемых величин температуры Кюри–Вейсса и ширины обменно-суженной линии необходимо знание, хотя бы приблизительное, о числе соседних мест (z_{11} , z_{12} , z_{22}), при занятии которых ионами Mn обменное взаимодействие еще необходимо учитывать, то есть для которых $J_{ij} \neq 0$. При учете взаимодействий только с ближайшими соседями для нашей структуры $z_{11}^{(N)} = z_{22}^{(N)} = 4$, $z_{12}^{(N)} = 8$ [10]. В этом случае вероятность того, что рассматриваемый ион Mn окажется изолированным, то есть не участвующим ни в одном из взаимодействий (3)–(5), равна $w^{(N)} \cong (1 - c)^{4+8} \cong 0.5$. Это означает, что в спектре ЭПР с необходимостью проявились бы тонкая и сверхтонкая структуры, диполь-дипольное уширение и прочие особенности, присущие спектру изолированных центров Mn_{Cd} и Mn_{Ge} . Этого, однако, как мы видим, не наблюдается и, следовательно, обменное взаимодействие связывает не только ближайших соседей. Чувствительность измерений позволяет утверждать, что доля изолированных центров не превышает величины $\approx 10^{-3}$. Это дает возможность оценить снизу значения z_{11} и z_{12} . В пренебрежении взаимодействием (4) $(1 - cx)^{z_{12}(z_{11})} \leq 10^{-3}$, откуда для $x \cong 0.4$ получаем $z_{11}(z_{12}) \geq 300$. На наш взгляд, это может быть связано с довольно большим размером дырочных орбит центров Mn_{Ge} . Размер дырочной орбиты можно оценить при помощи известного соотношения:

$$R_h \approx R_B \varepsilon \cdot \frac{m_e}{m^*}, \quad (10)$$

где R_B – радиус Бора, ε – диэлектрическая проницаемость, m^* – эффективная масса дырок и m_e – масса свободного электрона. Для характерных значений $\varepsilon \approx 18$, $m^* \approx (0.3 \div 0.4)m_e$ [2, 18] это дает: $R_h \approx (23 \div 30) \text{ \AA}$. Объем, приходящийся на формульную единицу $CdGeAs_2$, равен $V_\mu \cong 100 \text{ \AA}^3$ [10]. Полагая, что в обменном взаимодействии участвуют ионы с перекрывающимися электронными оболочками, нетрудно получить оценку величин $z_{12} \approx z_{11} \approx 4\pi R_h^3 / 3V_\mu \approx 500 \div 1000 > 300$, что находится в согласии с оценкой, полученной ранее из предположения о малой доле изолированных центров. (Выше при

оценке величины $J_{(11)}$ был использован именно этот (300 ÷ 1000) интервал значений z_{11} .) Видно, что

$$z_{11}, z_{12} \gg z_{22} \approx z_{22}^{(N)} = 4. \quad (11)$$

Заметим, что число занятых центров, реально участвующих во взаимодействии, например, $cxz_{11} \cong 7 \div 24$, оказывается сравнимым с характерным числом ближайших соседей для простейших решеток.

Как показано в [19], в пренебрежении спинрешеточной релаксацией зависимость ширины обменно-суженной линии от температуры дается выражением

$$dB_{pp}(T) = \frac{\chi_0(T)}{\chi(T)} dB_{pp}(\infty). \quad (12)$$

Здесь $\chi_0(T) = C/T = [xC_1 + (1-x)C_2]/T$ – восприимчивость невзаимодействующих ионов, $\chi(T) = \chi_{\text{exp}}(T)$ – экспериментально наблюдаемая восприимчивость, $dB_{pp}(\infty)$ – ширина обменно-суженной линии в высокотемпературном пределе, то есть в условиях, когда большинство собственных значений гамильтонианов обменных взаимодействий между рассматриваемыми спинами (в нашем случае это взаимодействия (3)–(5)) много меньше $k_B T$. В условиях узкого горла вклад в ширину линии от ионов разных видов при одноионных механизмах уширения пропорционален их парциальной восприимчивости [14]:

$$dB_{pp}(\infty) \cong \frac{\hbar}{g\mu_B} \times \left[\frac{x C_1}{C} \alpha^{(1)} \frac{M_2^{(1)}}{\omega_{ex(1)}} + \frac{(1-x) C_2}{C} \alpha^{(2)} \frac{M_2^{(2)}}{\omega_{ex(2)}} \right], \quad (13)$$

где $M_2^{(i)}$ и $\omega_{ex(i)}$ – второй спектральный момент и обменная частота для ионов i -типа, коэффициенты $\alpha^{(1)} \approx \alpha^{(2)} \approx 1$. Характерные обменные частоты $\omega_{ex(i)}$ можно приблизительно оценить через суммы квадратов обменных интегралов для заданного центра [20, 21]:

$$\hbar^2 \omega_{ex(1)}^2 \approx S_1(S_1 + 1) \left(\sum_j J_{(11)ij}^2 + \sum_j J_{(12)ij}^2 \right), \quad (14)$$

$$\hbar^2 \omega_{ex(2)}^2 \approx S_2(S_2 + 1) \left(\sum_j J_{(22)ij}^2 + \sum_j J_{(12)ij}^2 \right). \quad (15)$$

При учете соотношений (6) и (11) выражения для обменных частот (14), (15) принимают вид

$$\hbar^2 \omega_{ex(1)}^2 \approx S_1(S_1 + 1) cxz_{11} J_{(11)}^2, \quad (14a)$$

$$\hbar^2 \omega_{ex(2)}^2 \approx S_2(S_2 + 1) cxz_{12} J_{(12)}^2, \quad (15a)$$

где $J_{(11)}^2$ и $J_{(12)}^2$ обозначают среднеквадратичные значения обменных интегралов по всем участвующим во взаимодействии соседям. В силу этих же (6), (11) соотношений

$$\omega_{ex(1)} \gg \omega_{ex(2)}. \quad (16)$$

Вклад во второй момент, обусловленный сверхтонким взаимодействием (2), определяется известным выражением

$$\hbar^2 M_{2HF} \cong \frac{1}{3} I(I+1) A^2 \approx (1.5 \div 1.9) \cdot 10^{-4} (k_B K)^2, \quad (17)$$

где для константы A было взято приведенное ранее значение. Как известно, величина констант сверхтонкого взаимодействия довольно слабо зависит от состояния иона, и поэтому можно считать $M_{2HF}^{(1)} \cong M_{2HF}^{(2)}$. Вклад во второй момент, обусловленный одноосной анизотропией кристаллического поля вида (1), для хаотического разброса осей кристаллитов порошкового образца можно оценить при помощи соотношения [19]

$$\hbar^2 M_{2CF} \approx \frac{1}{2} \left[S(S+1) - \frac{3}{4} \right] D^2. \quad (18)$$

Для центров Mn_{Ge} с $S_1 = 1/2$ этот вклад отсутствует, а оценка для ионов Mn_{Cd} с $S_2 = 5/2$ в предположении, что константа кристаллического поля близка к полученной в работе [11], дает значение $\hbar^2 M_{2CF}^{(2)} \approx 4 \cdot 10^{-4} (k_B K)^2$. Видно, что, во-первых, вклады M_{2HF} и $M_{2CF}^{(2)}$ сравнимы, и, во-вторых, эти вклады существенно (на порядок) превышают вклад во второй момент от диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, предположение об одноионном механизме уширения вполне оправданно.

В выражении для ширины линии $dB_{pp}(\infty)$ (13) $x \approx 1 - x$, $C_1 \ll C_2$, $\omega_{ex(1)} \gg \omega_{ex(2)}$, $\alpha^{(1)} \approx \alpha^{(2)}$, $M_2^{(2)} = M_{2CF}^{(2)} + M_{2HF} > M_2^{(1)} = M_{2HF}$, откуда следует, что с хорошей точностью первым слагаемым в квадратной скобке можно пренебречь. С учетом (15a), (17), (18) выражение (12) для температурной зависимости ширины линии преобразуется к виду

$$dB_{pp}(T) \cong \frac{\alpha^{(2)} (1-x) C_2}{g\mu_B T \chi_{\text{exp}}(T)} \frac{\hbar^2 (M_{2CF}^{(2)} + M_{2HF}^{(2)})}{\sqrt{S_2(S_2 + 1) cxz_{12}} |J_{(12)}|} \approx \frac{3.4 \cdot 10^5}{T \chi_{\text{exp}}(T)} \frac{1.3D^2 + A^2}{k_B \sqrt{z_{12}} |J_{(12)}|} \text{ (Гс)}. \quad (19)$$

В соответствии с полученным выражением (19) экспериментальные данные по ширине линии аппроксимировались функцией других экспериментальных величин (восприимчивости и температуры):

$$dB_{pp}(T) = \frac{G}{T \cdot \chi_{\text{exp}}(T)} + dB_0, \quad (20)$$

где член $dB_0 \cong \text{const}$ описывает уширение линии, вызванное всеми прочими, не учтенными в нашей модели механизмами. Наилучшее согласие получено при $G = 174 \text{ K}$ и $dB_0 = 20.5 \text{ Гс}$ (см. рис.3). Видно, что при этих параметрах кривые довольно хорошо соответствуют друг другу. Теперь при помощи (19) нетрудно, используя полученную нами оценку числа z_{12} и приведенные выше значения для D и A , получить характерное значение обменной константы $|J_{(12)}| \approx (1.5 \div 2.5) \cdot 10^{-2} k_B \text{ K}$. Ее величина, как и предполагалось, оказалась много меньше (на $3 \div 4$ порядка), чем $J_{(11)}$.

5. Заключение. Проведенное исследование РМП на основе CdGeAs_2 показало, что в формировании спектра ЭПР примесных центров Mn при концентрации 6 и более ат.% важную роль играют обменные взаимодействия. В изучаемой системе их величина и степень дальнего действия оказались достаточно точными для вовлечения в процесс образования обменно суженной линии практически всех центров. Это привело к отсутствию в наблюдаемом спектре каких-либо признаков тонкой и сверхтонкой структур, а также диполь-дипольного уширения. Анализ температурных зависимостей ширины линии и восприимчивости выполнен в предположении образования в системе двух типов ионов Mn, замещающих места Cd (Mn_{Cd}) и места Ge (Mn_{Ge}). Рассмотрение температурного хода восприимчивости в рамках модели среднего поля позволило оценить относительные доли центров Mn_{Cd} и Mn_{Ge} (0.6 и 0.4) и характерную величину обменного взаимодействия $\text{Mn}_{\text{Ge}}-\text{Mn}_{\text{Ge}}$ $J_{(11)} \approx (30 \div 120) k_B \text{ K}$. Максимум в температурном ходе восприимчивости центров Mn_{Ge} свидетельствует, по-видимому, об образовании при $T \approx 250 \text{ K}$ локального ферромагнитного порядка в областях наноскопических масштабов (магнитных нанокластеров). Показано, что экспериментальные данные по ширине линии и восприимчивости связаны соотношением (20), из параметров которого можно оценить величину обменного взаимодействия $\text{Mn}_{\text{Ge}}-\text{Mn}_{\text{Cd}}$ $|J_{(12)}| \approx (1.5 \div 2.5) \cdot 10^{-2} k_B \text{ K} \ll J_{(11)}$. Отсутствие сигналов от изолированных ионов Mn свидетельствует о том, что радиус обменного взаимодействия существенно превосходит параметр решетки. Это согласуется с оценкой радиуса взаимодействия, выполненной в предположении перекрытия дырочных орбит центров Mn_{Ge} размером $R_h \approx (23 \div 30) \text{ \AA}$.

Результаты эксперимента подтвердили предположение о возможности возникновения при определенных условиях довольно сильного косвенного обменного взаимодействия ферромагнитного характера между ионами переходных элементов в полупроводни-

ковой матрице с относительно низкой концентрацией свободных носителей и свидетельствуют в пользу предложенной в работах [6–9] модели кинематического обмена, описывающей магнитные свойства РМП.

Авторы благодарны С.Ф. Маренкину и С.Г. Михайлову за предоставленный монокристалл. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и выполнена в рамках проектов # 04-02-19964ИЦ, # 05-02-17666 и # 05-02-17021.

1. H. Ohno, *Science* **291**, 840 (2001).
2. В. А. Иванов, Т. Г. Аминов, В. М. Новоторцев, В. Т. Калинин, *Известия Академии Наук, серия хим.* № 11, 2255 (2004).
3. Y. H. Zhao, W. T. Geng, A. J. Freeman et al., *Phys. Rev. (R)*, **63**, 201 (2001).
4. G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L949 (2000).
5. G. A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, and K. Hiyata, *J. Cryst. Growth* **236**, 609 (2002).
6. P. M. Krstajić, F. M. Peeters, V. A. Ivanov et al., *Phys. Rev. B* **70**, 195215 (2004).
7. V. A. Ivanov, P. M. Krstajić, F. M. Peeters et al., *Physica B* **329**, 1282 (2003).
8. P. M. Krstajić, V. A. Ivanov, F. M. Peeters et al., *Europhys. Lett.* **61**, 235 (2003).
9. V. Fleurov, K. Kikoin, V. A. Ivanov et al., *J. Magn and Magn Mat.* **272–276**, 1967 (2004).
10. В. М. Новоторцев, В. Т. Калинин, Л. И. Королёва и др., *Журн. неорганической химии* **50**, 552 (2005).
11. П. Г. Баранов, С. И. Голощапов, Г. А. Медведкин, В. Г. Воеводин, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 686 (2003).
12. F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
13. С. А. Альшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972.
14. S. E. Barnes, *Adv. Phys.* **30**, 801 (1981).
15. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971, с. 400.
16. S. Capra, V. V. Tugushev, and N. K. Chumakov, *ЖЭТФ* **128**, 1 (2005).
17. Р. Уайт, *Квантовая теория магнетизма*, М.: Мир, 1985. (R. White, *Quantum theory of magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.)
18. G. D. Holah, A. Miller, W. D. Dunnett, and G. W. Iseler, *Sol. St. Commun.* **23**, 75 (1977).
19. D. L. Huber, G. Alejandro, A. Caneiro et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12155 (1999).
20. J. E. Gulley and V. Jaccarino, *Phys. Rev. B* **6**, 58 (1972).
21. J. E. Gulley, D. Hone, D. J. Scalapino, and B. G. Silbernagel, *Phys. Rev. B* **1**, 1020 (1970).