ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_{x}\operatorname{Cr}_{2}\operatorname{Se}_{4}$ ($0 \le x \le 1$)

Ю. П. Сухоруков^а^{*}, А. В. Телегин^а, Н. Г. Бебенин^а, Р. И. Зайнуллина^а,

Е. В. Мостовщикова^а, Н. А. Виглин^а, Е. А. Ганьшина^b, Г. С. Зыков^b,

В. А. Фёдоров^с, Т. К. Менщикова^с, А. А. Бучкевич^а

^а Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук 620137, Екатеринбург, Россия

> ^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова 119899, Москва, Россия

^с Институт неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук 119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2015 г.

Изучены концентрационные, температурные и магнитополевые зависимости магнитоотражения и магнитопропускания естественного света в инфракрасном диапазоне спектра и эффекта Керра в монокристаллах ферромагнитных шпинелей $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ($0 \le x \le 1$). Установлена связь магнитооптических свойств с электронной зонной структурой шпинелей. Показано, что наиболее существенные изменения спектров магнитоотражения, магнитопропускания и эффекта Керра наблюдаются для 0.1 < x < 0.25 и обусловлены перестройкой зонной структуры при изменении состава.

DOI: 10.7868/S0044451015090084

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к магнитным полупроводникам — хромхалькогенидным шпинелям — обусловлен наличием в них тесной взаимосвязи магнитной и электронной подсистем, приводящей к появлению гигантских эффектов, в том числе традиционных магнитооптических (эффекты Керра, Фохта, Фарадея) [1-6]. Эти соединения характеризуются также высокой степенью спиновой поляризации электронов (см. работы [7,8] и ссылки в них). В 1988 г. в HgCr₂Se₄ было обнаружено гигантское (около 30%) магнитопоглощение неполяризованного света в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне [9]. Было показано, что вид спектра, величина и знак магнитопоглощения (магнитопропускания) определяются «красным» сдвигом края оптического поглощения [1], взаимодействием света со свободными носителями заряда и типом проводимости [10]. В дальнейшем [11] было

показано, что при формировании спектров магнитопропускания в монокристаллах $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ (0 < x < 1) в фохтовской геометрии эксперимента существенную роль играют изменение электронной структуры шпинели при замещении Нg ионами Cd, спин-зависимые переходы внутри комплексов $V_{\rm Se}$ -Cr²⁺ и направление магнитного поля относительно кристаллографических осей. Последнее обстоятельство обусловлено сложным спектром носителей заряда в валентной зоне. Сравнение механизмов формирования спектров магнитопропускания в фохтовской и фарадеевской геометриях отсутствовало. Недавно [12] был обнаружен эффект магнитоотражения (порядка 1%) неполяризованного света в среднем ИК-диапазоне для HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄. Было показано, что этот эффект зависит от типа проводимости и связан с «красным» сдвигом края поглощения и взаимодействием света с делокализованными носителями заряда. Невыясненным остался, однако, характер изменения магнитоотражения при замещении в HgCr₂Se₄ ионов ртути ионами кадмия, а также при изменении на-

^{*}E-mail: suhorukov@imp.uran.ru

правления магнитного поля относительно кристаллографических осей. Сопоставление эффектов магнитоотражения и магнитопропускания не проводилось. Предварительный анализ экспериментальных данных показал [12], что в HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄ в ИК-диапазоне при увеличении длины волны излучения эффекты Керра и Фарадея существенно уменьшаются, а магнитоотражение и магнитопропускание увеличиваются.

В настоящей работе приводятся результаты подробного исследования оптических (отражение и пропускание света) и магнитооптических (эффект Керра, магнитоотражение и магнитопропускание) свойств монокристаллов ферромагнитных шпинелей $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$. Проведенные исследования позволили установить связь оптических свойств указанных шпинелей с зонной структурой и выяснить механизмы формирования магнитооптических свойств в неполяризованном свете.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Изоструктурные свойства халькогенидных шпинелей (пространственная группа Fd3m) и близость периодов их элементарных ячеек [2] позволяют получать твердые растворы $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ в широком диапазоне концентраций [13]. Нами были выращены монокристаллы с концентрацией кадмия x = 0, 0.05, 0.07, 0.08, 0.09, 0.15, 0.25, 0.35, 1 методом химических транспортных реакций с использованием CrCl₃ в качестве транспортирующего агента по технологии, описанной в работе [14]. Абсолютная погрешность определения x составляет ± 0.01 , она была определена для поверхности образцов методом рентгеноспектрального микроанализа, описанным в работе [15]. На поверхности всех образцов, кроме x = 0, присутствовали вакансии в Se-подрешетке (V_{Se}) с отклонением от стехиометрии в диапазоне от Se_{3.85} до Se_{3.90}. Все образцы, однако, имели *р*-тип проводимости, что предполагает наличие компенсирующей акцепторной примеси. Для сравнения был исследован монокристалл с электронным типом проводимости в ферромагнитной области, поверхность которого имела состав Hg0.95 Cr2Se3.75. Далее этот образец будет обозначаться как *n*-HgCr₂Se₄.

Образцы толщиной $d \sim 200$ мкм (плоскость (111)) имели площадь порядка 3×3 мм², приготавливались последовательной шлифовкой и полировкой параллельных поверхностей пластин с применением алмазных паст ACM с размерами зерен от 17 до 0.5 мкм по методике, описанной в работе [16].

ЖЭТФ, том **148**, вып. 3 (9), 2015

Пропускание (t) неполяризованного света измерялось в ИК-установке в области длин волн 1 мкм $\leq \leq \lambda \leq 16$ мкм, температурном интервале от 80 до 300 К и в магнитных полях до H = 7 кЭ, направленных вдоль (геометрия Фохта) или перпендикулярно (геометрия Фарадея) поверхности кристалла. Коэффициент отражения света (R), падающего под углом 7° к нормали на поверхность образца, измерялся в магнитных полях до H = 4 кЭ, направленных вдоль поверхности кристалла. Магнитопропускание и магнитоотражение естественного света рассчитывались по формулам

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{t(H) - t(0)}{t(0)}, \quad \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$$

где t(H) и R(H) — коэффициенты пропускания и зеркального отражения света во внешнем магнитном поле H. Коэффициент поглощения вычислялся по формуле

$$K = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{t} \right]$$

Экваториальный эффект Керра исследовался при угле падения света 67° к нормали в энергетическом интервале от 0.5 до 4.2 эВ при температурах до 350 К в магнитном поле до 3.5 кЭ, приложенном в плоскости образца перпендикулярно плоскости падения *p*-поляризованного света. Величина эффекта Керра определялась выражением $\delta_p = [I(H) - I(0)]/I(0)$, где I(H) и I(0) — интенсивности отраженного света при наличии и отсутствии магнитного поля. Методика измерения δ_p описана в работе [17].

Температурные и полевые зависимости намагниченности были измерены на вибрационном магнитометре в полях, параллельных и перпендикулярных плоскости (111) образцов. Электросопротивление (ρ) измерялось четырехконтактным методом в магнитных полях до 15 кЭ.

Температурные зависимости δ_p , t, R и ρ измерялись в режиме нагрева со скоростью примерно 1–3 °С/мин. Полевые и спектральные зависимости R и t измерялись при температурах, соответствующих максимальным значениям $\Delta R/R$ и $\Delta t/t$, соответственно.

3. ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛЕЙ

Основные черты зонной структуры $HgCr_2Se_4$ (температура Кюри $T_C \approx 110$ K) и $CdCr_2Se_4$ $(T_C \approx 130 \text{ K})$ хорошо известны [18,19]. Потолок валентной зоны (в основном, 4*p*-состояния Se) находится в точке Г. Выше по энергии расположены широкая *s*-зона, образованная состояниями 4*s*Cr + 6*s*Hg или 4*s*Cr + 5*s*Cd, и «пучок» узких зон, образованных антисвязывающими *p*-*d* γ -орбиталями (4*p*Se + 3*d* γ Cr). В HgCr₂Se₄ *s*-зона, минимум которой расположен в центре зоны Бриллюэна, как и потолок валентной зоны, является зоной проводимости. В CdCr₂Se₄, напротив, дно *p*-*d* γ -зоны, расположенное, по-видимому, на краю зоны Бриллюэна, при всех температурах лежит ниже дна *s*-зоны, что приводит к низкой подвижности электронов в этой шпинели.

Много ниже потолка валентной зоны расположены состояния, ответственные за формирование спинов S = 3/2 на ионах хрома. Наиболее интересные свойства рассматриваемых шпинелей обусловлены обменным взаимодействием носителей заряда с этими локализованными спинами. Самым сильным является взаимодействие в s-зоне; взаимодействие носителей в валентной р-зоне оказывается значительно слабее из-за малой примеси d-состояний хрома к 4p-состояниям селена. Как следствие, в HgCr₂Se₄ с электронным типом проводимости наблюдается максимум магнитосопротивления в окрестности температуры Кюри, отсутствующий в HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄ с дырочным типом проводимости. В шпинелях р-типа в ферромагнитной области наблюдается зависимость сопротивления от ориентации намагниченности относительно кристаллографических осей, что связано с наличием спин-орбитального взаимодействия.

Благодаря обменному *s*-*d*-взаимодействию дно *s*-зоны при уменьшении температуры понижается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Край фундаментального поглощения в рассматриваемых ферромагнитных полупроводниках обусловлен прямыми разрешенными переходами с потолка валентной зоны в зону проводимости. Как следствие, край поглощения в HgCr₂Se₄ смещается примерно от 0.8 эВ при T=300 K до 0.5 эВ при T = 80 К. В CdCr₂Se₄ при T > 200 К дно *s*-зоны находится выше края $p-d\gamma$ -зоны в точке Γ , так что наблюдается типичный для полупроводников «синий» сдвиг края поглощения при понижении температуры. При T = 200 К происходит пересечение s- и p-dү-зон, что приводит к резкой смене «синего» сдвига «красным». В результате край поглощения в $CdCr_2Se_4$ смещается от 1.3 эВ при T = 300 К до 1.1 эВ при T = 80 К.

Из сказанного вытекает, что при исследовании спектральных характеристик кристаллов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ($0 \le x \le 1$) весь спектральный интервал естественно разделить на области 1) фундаментального поглощения (E > 1.5 эВ), 2) вблизи края фундаментального поглощения (примерно от 0.5 эВ до 1.5 эВ), 3) взаимодействия света с зонными носителями заряда и колебаниями решетки (E < 0.5 эВ). Кроме того, вблизи края поглощения могут присутствовать полосы примесного поглощения.

4. ЭКВАТОРИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ КЕРРА

Температура Кюри монокристаллов $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_{x}\operatorname{Cr}_{2}\operatorname{Se}_{4}$ была оценена из кривых Белова-Арротта. Она возрастает линейно примерно от 110 К до 133 К по мере увеличения концентрации кадмия. Спектры эффекта Керра для $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_{x}\operatorname{Cr}_{2}\operatorname{Se}_{4}$ в ферромагнитной области при T = 50 K показаны на рис. 1. Максимальная величина $|\delta_p| \sim 1.5 \%$, наблюдается в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Эта величина почти в два раза меньше δ_p для составов $\mathrm{HgCr}_2\mathrm{Se}_4$ и CdCr₂Se₄, приведенных в статье [20], что, вероятно, обусловлено более высокой степенью дефектности кристаллов, исследуемых в настоящей работе. Согласно работе [20] величина δ_p в хромхалькогенидных шпинелях зависит от присутствия дефектов в приповерхностном слое и существенно изменяется при отжигах.

В области энергий 1.5 э
В< E < 3.0 э
В спект-



Рис.1. Спектры экваториального эффекта Керра $\mathrm{Hg}_{1-x}\mathrm{Cd}_x\mathrm{Cr}_2\mathrm{Se}_4$ ($x=0,\ 0.15,\ 1$) при T=50 К и H=3.5 кЭ

ры δ_p для HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄ близки друг к другу. Оптические и магнитооптические свойства в этой области энергий связаны с переходами с переносом заряда 4pSe $\rightarrow 3d$ Cr в базовых комплексах [CrSe₆]⁻⁹ [20]. В работе [21] было показано, что на форму спектральных зависимостей также оказывает влияние другой тип переходов, связанный с переносом заряда между основным, Cr³⁺, состоянием и возбужденными, Cr³⁺, Cr²⁺, Cr⁴⁺, состояниями. По-видимому, суперпозиция этих двух механизмов объясняет сложную форму спектров эффекта Керра исследуемых нами образцов.

Замещение ионов ртути ионами кадмия в $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ведет к изменению электронной структуры шпинели, которое отражается в изменении спектров δ_p . Максимальные изменения величины и вида δ_p наблюдаются в ближней ИК-области (E < 1.5 эВ). Например, энергия, соответствующая $\delta_p = 0$ на восходящей части кривых, увеличивается примерно от 0.9 эВ для x = 0 до примерно 1.5 эВ при x = 1, что согласуется с приведенными выше данными по ширине запрещенной зоны [18,19]. Спектры δ_p при E > 3 эВ связаны с переходами $4pSe \rightarrow 3dHg$ и $4pSe \rightarrow 3dCd$, типичными для шпинелей ACr₂X₄ (A = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd; X = O, S, Se) [4].

5. СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 2а показаны спектры отражения образцов HgCr₂Se₄ с разным типом проводимости в ИК-области, снятые при T = 80 К (символы), и спектры HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄, измеренные при комнатной температуре (линии). В парамагнитной области температур спектры имеют характерный для этих полупроводников вид [22,23] и формируются межзонными переходами в области высоких энергий при E > 1 эВ ($\lambda < 1$ мкм, на рисунке не показано) [4]. В среднем ИК-диапазоне 1 мкм $< \lambda < 30$ мкм коэффициент отражения не зависит от частоты ($R \approx 27 \%$), а при λ > 30 мкм имеет место взаимодействие света с фононами [24]. В ферромагнитной области температур в HgCr₂Se₄ имеются свободные носители заряда, что приводит к увеличению R и появлению плазменного минимума при $\lambda~\approx~5.3$ мкм, который соответствует плазменной частоте ν_p = $= \nu_{min} (\varepsilon_{\infty}/(\varepsilon_{\infty}-1))^{1/2} \approx 1750$ см⁻¹ = 52.5 ТГц $(\varepsilon_{\infty} = 10.5)$ для нашего образца $\mathrm{HgCr}_{2}\mathrm{Se}_{4}$ с *p*-типом проводимости и при $\lambda=12.9$ мкм ($\nu_p\approx775~{\rm cm^{-1}}=$ = 22.3 ТГц) для n-HgCr₂Se₄ при T = 80 К.



Рис.2. а) Спектры отражения монокристаллов $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ при T = 300 К и монокристаллов $HgCr_2Se_4$ с разным типом проводимости при T = 80 К; б) спектры поглощения $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ при T = 300 К. На вставке — спектры поглощения $HgCr_2Se_4$ при T = 80 К и 300 К и в магнитном поле H = 4.5 кЭ в фарадеевской геометрии при T = 80 К

Выше плазменного минимума коэффициент отражения имеет квазидрудевский характер. Приведенные значения плазменной частоты близки по величине к известным значениям $\nu_p \approx 1350 \text{ см}^{-1}$ для образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, имеющих *p*-тип проводимости при комнатной температуре [25] и $\nu_p \approx 780 \text{ см}^{-1}$ для HgCr_2Se_4 с *n*-типом проводимости при T = 4.2 K [26].

Внешнее магнитное поле параллельное плоскости образца изменяет R (в диапазоне длин волн от 1 до 22 мкм), т. е. появляется эффект магнитоотражения естественного света. Изменение коэффициента отражения под действием поля в ИК-области для $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ имеет тот же порядок величины, что и изменение интенсивности света для эффекта Керра в видимой и ближней ИК-областях спектра.

На рис. 2δ показаны спектры поглощения $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$. В парамагнитной области в $HgCr_2Se_4$ и CdCr_2Se_4 при $\lambda < 3$ мкм спектры формируются «хвостами» интенсивных линий, связанных с межзонными переходами $4pSe \rightarrow (4sCr + 6sHg)$ или $4pSe \rightarrow (4sCr + 5sCd)$ [18,27], и менее интенсивными линиями, связанными с примесным поглощением [28]. Край поглощения испытывает сильный сдвиг в область меньших энергий при понижении температуры — так называемый красный сдвиг, вследствие обменного расщепления

При замещении ионов Hg ионами Cd интенсивность линий дублета сначала растет и превышает 100 см⁻¹ при $x \sim 0.1$, а при x > 0.2 уменьшается. В CdCr₂Se₄ интенсивность дублета составляет несколько см⁻¹ и проявляется полоса при $\lambda = 2$ мкм, обусловленная переходами из донорных состояний, образованных комплексами $V_{\rm Se}$ -Cr²⁺, в зону проводимости [28, 30]. Температурное поведение края поглощения, фононного спектра, полосы при $\lambda = 2$ мкм и дублета обусловлено температурной зависимостью спин-корреляционной функции в парамагнитной области, а в ферромагнитном состоянии определяющей становится температурная зависимость среднего спина ионов хрома [1, 30–32].

В области взаимодействия света со свободными носителями заряда при замещении Hg ионами Cd и возрастании x вклад поглощения на носителях заряда сначала увеличивается, при x = 0.1-0.2 достигает максимального значения, а при x = 1 практически исчезает. Внешнее магнитное поле заметно меняет поглощение в широком спектральном интервале (вставка на рис. 2δ), т.е. имеет место эффект магнитопоглощения.

6. СПЕКТРЫ МАГНИТООТРАЖЕНИЯ И МАГНИТОПРОПУСКАНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО СВЕТА

Спектры магнитоотражения исследуемых монокристаллов в естественном свете представлены на рис. 3*a*. В HgCr₂Se₄ вблизи края поглощения (2 мкм < λ < 5 мкм) наблюдается выраженная особенность $\Delta R/R$. Такие особенности возникают при смещении минимумов между полосами в спектрах отражения под действием магнитного поля (см., например, [33]). Поскольку особенность имеет место вблизи края поглощения ($\varepsilon_g \approx 0.5$ эВ при T = 80 K [30]), естественно связать ее с «красным» сдвигом края поглощения под действием магнитного поля [10].

При $\lambda > 5$ мкм основную роль играет взаимодействие света со свободными носителями заряда. При увеличении длины волны, см. кривую 1 на рис. 3*a*, сначала происходит рост эффекта до максимального значения около 3.5 % при $\lambda \approx 7.5$ мкм, далее магнитоотражение уменьшается примерно до 1 % и, начиная с $\lambda \approx 15$ мкм, снова растет. Такое поведение



Рис. 3. Спектры магнитоотражения (a) и магнитопропускания (b) в фохтовской геометрии эксперимента для монокристаллов $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_x\operatorname{Cr}_2\operatorname{Se}_4$ при T = 80 К и H = 3 кЭ (для x = 0 — кривая 1 при $H \parallel [1\overline{10}]$ и 1' при $H \perp [110]$; для n-HgCr₂Se₄ при $T = T_C$ — кривая 2, для x = 1 — кривая 3). На вставке верхней панели — спектр магнитоотражения для x = 1. На вставке нижней панели — концентрационная зависимость T_C (светлые символы) и максимальной величины магнитопропускания (темные символы)

 $\Delta R/R$ в HgCr₂Se₄ может быть объяснено в рамках теории магнитоотражения, развитой в [33] для магнетиков с гигантским магнитосопротивлением. Согласно указанной теории, максимум $\Delta R/R$ достигается при условии $\omega \tau \sim 1$, где τ — время релаксации импульса электрона. Согласно [9], в случае HgCr₂Se₄ эффективная масса дырок равна примерно 0.5 m_0 , а подвижность $\mu \approx 15 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$. Следовательно, время релаксации $\tau = 4.3 \cdot 10^{-15}$ с, так что $\omega \tau \approx 1.1$, что согласуется с выводами теории.

Рост $\Delta R/R$ при $\lambda > 15$ мкм может быть обусловлен смещением минимума отражения вблизи первой фононной полосы под действием магнитного поля, как это имело место в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением [33].

Величина и знак $\Delta R/R$ существенно зависят от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей. Например, кривая 1 на рис. За является практически «зеркальным отражением» кривой 1'; при угле 45° (на рисунке не показано) между направлением поля и осью [110] величина магнитоотражения близка к нулю во всем интервале длин волн. Такое поведение $\Delta R/R$ можно объяснить в рамках модели зонной структуры [10, 19], согласно которой поверхности постоянной энергии для валентной зоны шпинели *p*-типа являются эллипсоидами.

В спектре $\Delta R/R$ кристалла *n*-HgCr₂Se₄ (кривая 2 на рис. 3*a*) также наблюдается особенность в области λ от 2 до 5 мкм, обусловленная сдвигом края поглощения под действием магнитного поля. Другая аномалия связана со смещением минимума отражения в области плазменной частоты $\nu_p \approx 775$ см⁻¹ ($\lambda = 12.9$ мкм). Зависимость $\Delta R/R$ от направления кристаллографических осей относительно магнитного поля наблюдается только в области края фундаментального поглощения.

Замещение Hg ионами Cd приводит к уменьшению $\Delta R/R$ при 5 мкм $< \lambda < 10$ мкм, что связано с уменьшением вклада от взаимодействия света с носителями заряда. Спектр $\Delta R/R$ представляет собой размытую полосу с максимумом при $\lambda \approx$ ≈ 3.6 мкм, интенсивность которой уменьшается по мере увеличения x. В $CdCr_2Se_4$ имеет место только рост $\Delta R/R$ примерно до +1 % в коротковолновой области (вставка на рис. 3а). Этот рост можно связать с влиянием магнитного поля на край поглощения ($\varepsilon_g \approx 1.28$ эВ при T = 80 К [34]). В пользу этой интерпретации свидетельствует наличие минимума в спектре магнитоотражения в циркулярно-поляризованном свете примерно -1.5 % $\rm CdCr_2Se_4$ при T=4К и E=1.18 эВ ($\lambda\sim 1$ мкм), который, по мнению авторов [35, 36], может быть обусловлен межзонными переходами на краю поглощения.

В отличие от магнитоотражения спектры магнитопропускания не содержат резких особенностей (рис. 36). Спектры магнитопропускания монокристаллов $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ формируются тремя механизмами. Первый (I) обусловлен изменением края поглощения под действием магнитного поля [11], что проявляется в виде отрицательного вклада в $\Delta t/t$ при $\lambda < 3$ мкм как для *p*- (кривая 1), так и для *n*-HgCr₂Se₄ (кривая 2). Второй (II) связан с изменением под действием поля переходов внутри комплексов $V_{\rm Se}$ -Cr²⁺, см. вставку на рис. 26. Этот механизм проявляется в виде положительного вклада в $\Delta t/t$ в интервале длин волн 3 мкм < λ < 6 мкм в области дублета в спектре поглощения и пропорционален интенсивности линий дублета (см. разд. 4). Например, в CdCr₂Se₄ коэффициент поглощения дублета мал (около 2 см^{-1}), и вследствие этого мал вклад второго механизма в спектр $\Delta t/t$ (кривая 3). При этом в CdCr₂Se₄ проявляется дополнительный механизм, связанный с положительным вкладом в спектр $\Delta t/t$ при $\lambda \sim 2$ мкм (кривая 3), обусловленный влия-

нием магнитного поля на спин-зависимый переход из донорных состояний, образованных комплексами $V_{\rm Se}$ -Cr²⁺, в зону проводимости [28]. Третий механизм (III) связан с взаимодействием света со свободными носителями заряда [10, 11]. Он проявляется в длинноволновой части спектра $\Delta t/t$ при $\lambda > 6$ мкм (рис. 3δ) в виде уменьшающегося при увеличении λ вклада для HgCr₂Se₄. В случае *n*-HgCr₂Se₄ магнитопропускание $\Delta t/t$ сначала растет, а при $\lambda \geq 13$ мкм (частота, близкая к $\nu_p\approx 775~{\rm cm}^{-1})$ практически не зависит от длины волны. В работе [10] было показано, что в HgCr₂Se₄ с высоким сопротивлением вклад взаимодействия света со свободными носителями заряда в $\Delta t/t$ при $\lambda > 6$ мкм практически отсутствует. В CdCr₂Se₄ слабый (порядка 1–2 %) рост $\Delta t/t$ имеет место при $\lambda > 10$ мкм (рис. 36). Мы предполагаем, что этот рост $\Delta t/t$ связан с носителями заряда.

Из изложенных результатов следует, что в некоторых спектральных интервалах $\Delta R/R$ и $\Delta t/t$ монокристаллов $\mathrm{Hg}_{1-x}\mathrm{Cd}_x\mathrm{Cr}_2\mathrm{Se}_4$ имеют одинаковый знак (рис. 3).

При замещении Hg на Cd величина $\Delta t/t$ меняется нелинейно от x, тогда как зависимость средней температуры Кюри Т_C, оцененной из кривых Белова-Арротта, от х является практически линейной (вставка на рис. 36). Как в фохтовской, так и в фарадеевской геометриях эксперимента величина $\Delta t/t$ практически не меняется до x = 0.1. При дальнейшем увеличении концентрации Cd происходит, во-первых, уменьшение магнитопропускания примерно от 60-70 % до 2 % (вставка на рис. 3δ) и, во-вторых, смещение максимума полосы при 3 мкм $< \lambda < 6$ мкм (рис. 3δ) в область малых длин волн вплоть до ее исчезновения при x = 1. Эти изменения $\Delta t/t$ обусловлены уменьшением вклада дублета, уменьшением вклада свободных носителей заряда и усилением роли спин-зависимого перехода из донорных состояний в зону проводимости.

Заметим, что значительное изменение спектра $\Delta t/t$ при замещении Hg на Cd указывает на существенную перестройку зоны проводимости при росте x, хотя ионные радиусы различаются незначительно ($r_{\rm Hg} = 1.14$ Å и $r_{\rm Cd} = 1.10$ Å [37]), а постоянные решетки шпинелей практически совпадают (a = 10.753 Å для HgCr₂Se₄ и a = 10.755 Å для CdCr₂Se₄) [1,2].

Перечисленные вклады в магнитоотражение и магнитопропускание по-разному ведут себя как функции температуры и направления магнитного поля относительно кристаллографических осей образцов.

7. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТОВ

Температурные зависимости $\Delta R/R$ и $\Delta t/t$ для $\mathrm{Hg}_{1-x}\mathrm{Cd}_x\mathrm{Cr}_2\mathrm{Se}_4$ во всем спектральном интервале подобны температурным зависимостям намагниченности, δ_p и магнитосопротивления $\Delta \rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$, достигают максимума при $T < T_C$ (рис. 4). Оцененная спонтанная намагниченность образцов при $T \to 0$ К слабо менялась в зависимости от концентрации Cd (рис. 4*a*) и составляла примерно 52 Гс·см³/г (около 5.8 μ_B) для HgCr₂Se₄ и 57.5 Гс·см³/г (около 5.5 μ_B) для CdCr₂Se₄. Эти данные согласуются с известными экспериментальными значениями [38, 39] и сравнимы с теоретически рассчитанным магнитным моментом на формульную единицу для шпинелей 6.2–6.3 μ_B [18, 40].

Заметим, что для наших образцов величина δ_p (вставка на рис. 4a) мала по сравнению со слабо дефектными образцами [20] с близкой величиной среднего магнитного момента. Следовательно, намагниченность на поверхности заметно меньше объемного значения, что указывает на наличие в приповерхностном слое большого количества дефектов. Этот вывод согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа, согласно которым в приповерхностном слое содержание селена заметно меньше 4.

В области длин волн больше 3 мкм температурная зависимость $\Delta R(T)/R$ формируется взаимодействием света с носителями заряда (рис. 4δ), а $\Delta t(T)/t$ вдобавок положительным вкладом изменения интенсивности дублета под действием магнитного поля в обеих геометриях эксперимента (рис. 4в). Именно в этой области спектра температурные зависимости $\Delta R/R$ и $\Delta t/t$ подобны зависимости $\Delta \rho/\rho$. В области $\lambda < 3$ мкм магнитопропускание формируется преимущественно отрицательным вкладом за счет красного сдвига края поглощения пропорционального намагниченности, однако хвост магнитопропускания тянется до T = 140 K, что на 25 K выше начала роста $\Delta \rho(T)/\rho$. Спектр $\Delta t/t$, измеренный при T = 110 К (вставка на рис. 4*в*), демонстрирует, что отрицательный вклад за счет красного сдвига края поглощения существует вплоть до $\lambda \approx 16$ мкм.

Замещение Hg ионами Cd приводит к уменьшению величин $\Delta R/R$ и $\Delta t/t$ при слабо меняющейся намагниченности (рис. 4*a*).

Теоретическое описание температурных зависимостей магнитоотражения и магнитопропускания в магнетиках с большим магнитосопротивлением было дано в работе [33]. Согласно этой теории в об-



Рис. 4. Температурные зависимости магнитооптических эффектов в сопоставлении с температурной зависимостью намагниченности и магнитосопротивления: $a - \kappa \mu$ ивые $M(T, H = 4 \kappa \beta)$, на вставке: экваториальный эффект Керра $\delta_p(E = 1.89 \text{ >B})$ для образца $\mathrm{CdCr}_2\mathrm{Se}_4$ и $\delta_p(E=1.75 \ \mathrm{sB})$ для $\mathrm{Hg}_{1-x}\mathrm{Cd}_x\mathrm{Cr}_2\mathrm{Se}_4$ (x = 0, 0.15) при H = 3.5 кЭ; δ — магнитоотражение при H = 3 кЭ, $\lambda = 7$ мкм образцов $\mathrm{HgCr}_2\mathrm{Se}_4$ (кривые 1) и n-HgCr₂Se₄ (кривые 1'), на вставке: магнитосопротивление в поле $H = 15 \ \kappa \Theta; \ e - маг$ нитопропускание $\operatorname{HgCr}_2\operatorname{Se}_4$ (кривые 1) при H = 5 кЭ, $\lambda = 7$ мкм и n-HgCr₂Se₄ (кривые $1' - \lambda = 7$ мкм, $2^{\,\prime} - \lambda = 2.5\,$ мкм) на вставке: спектр магнитопропускания $HgCr_2Se_4$ при T = 110 К в поле H = 5 кЭ. Символы — эксперимент, сплошные линии — расчет по формулам (1) и (2)

ласти взаимодействия света с носителями заряда $\Delta t/t$ пропорционально $\Delta \rho/\rho$ и совпадает по знаку, а $\Delta R/R$ имеет знак противоположный $\Delta \rho/\rho$ и при нормальном падении света эти величины определяются выражениями

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{(1-R)(\Delta \rho/\rho)k_2(3n_2-k_2-1)}{(n_2+k_2)\left[(1-n_2)+k_2\right]}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta \rho}{\rho} t k_2 \frac{(2n_2 + n)}{n_2 + k_2},\tag{2}$$

где n и k — соответственно показатели преломления и поглощения; $k = K\lambda/4\pi$ и $n^2 = \varepsilon_{\infty} =$ $= [(1 + \sqrt{R_{\infty}}/(1 - \sqrt{R_{\infty}})]^2, R_{\infty}$ — коэффициент отражения высокоомного образца в парамагнитной области. Оценка величины эффектов по выражениям (1) и (2) при условии K = 80 см⁻¹ и $R_{\infty} = 27\%$ показала, что в случае Hg_{1-x}Cd_xCr₂Se₄ температурная зависимость $\Delta R/R$ при $\lambda = 10$ мкм и $T < T_C$ действительно пропорциональна $\Delta \rho/\rho$. Однако рассчитанная величина $\Delta t/t$ не превышает 3 %, что более чем на порядок меньше экспериментальных значений. Кроме того, наблюдаемое магнитопропускание имеет знак противоположный $\Delta \rho/\rho$ (см. линии на рис. $4\delta, \epsilon$). Очевидно, что теория [33] не применима к $\mathrm{Hg}_{1-x}\mathrm{Cd}_x\mathrm{Cr}_2\mathrm{Se}_4$.

В ферромагнитном состоянии характер температурной зависимости магнитосопротивления, а также $\Delta R(T)/R$ и $\Delta t(T)/t$ в области взаимодействия света с носителями заряда обусловлены тем, что в случае образцов *p*-типа указанные величины зависят от направления намагниченности относительно кристаллографических осей [10, 19]. В многодоменном состоянии каждый домен характеризуется своим направлением намагниченности, так что измеряемые ρ , Rи t представляют собой усредненные (по направлениям намагниченности) величины. При включении магнитного поля и переходе образца в однодоменное состояние ρ , R и t оказываются зависящими от ориентации приложенного поля. Дефектность поверхности затрудняет перевод приповерхностного слоя в однодоменное состояние, что приводит к размытию и уменьшению величины $\Delta R(T)/R$.

В образце n-HgCr₂Se₄ ситуация иная, поскольку зона проводимости является изотропной, но характеризуется сильным взаимодействием носителей с локализованными спинами [10, 19, 41]. В результате, в области взаимодействия света с носителями заряда, например, при $\lambda \ge 6$ мкм эффекты достигают максимума ($\Delta R/R \sim 1\%$ и $\Delta t/t \sim 80\%$) вблизи T_C , как и $\Delta \rho / \rho \sim 85 \%$ (рис. 4*б*,*в*), в узком температурном интервале $\Delta T \sim 25$ К и в поле 15 кЭ. Подобное поведение наблюдалось и в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением [33]. Оценка эффектов по выражениям (1) и (2) показала, что в случае *n*-HgCr₂Se₄ при сохранении знака эффекта максимальная теоретическая величина $\Delta R/R \sim 20\%$ на порядок выше экспериментально наблюдаемой, а теоретическая $\Delta t/t \sim 14\%$ по абсолютной величине в пять раз меньше экспериментальных данных и имеет знак противоположный $\Delta \rho / \rho$ (сплошные кривые на рис. $4\delta, e$). Таким образом, теория, развитая в работе [33], неприменима и к шпинелям *n*-типа.

В области полосы $\lambda < 6$ мкм для n-HgCr₂Se₄ вклад свободных носителей заряда уменьшается, но появляется низкотемпературный вклад, связанный с дублетом и с «красным» сдвигом (см. кривую 2' на рис. 4*6*).



Рис.5. Полевые зависимости намагниченности, эффекта Керра, магнитоотражения и магнитопропускания монокристаллов $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_x\operatorname{Cr}_2\operatorname{Se}_4$ при T=80 К: a- изотермы M(H) в поле, параллельном (темные символы) и перпендикулярном (светлые символы) плоскости образца с x=0.15, на вставке: $\delta_p(H)$ при E=1.8 эВ для образца с $x=0.20;\ 6-\Delta R(H)/R$ в геометрии Фохта при $\lambda=7$ мкм для $x=0;\ 6-\Delta t(H)/t$ в геометрии Фохта (кривая 1) и Фарадея (кривая 2) при $\lambda=7$ мкм для x=0, кривая 1' — магнитопропускание для $n-\operatorname{Hg}\operatorname{Cr}_2\operatorname{Se}_4$ при $T=T_C$

8. ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Из полевых зависимостей намагниченности следует, что исследованные образцы являются магнитомягкими ферромагнетиками с коэрцитивной силой $H_C < 3$ Э (например, для x = 0.15, рис. 5*a*). В случае магнитного поля, приложенного в плоскости образца, намагниченность резко растет в слабых полях, а затем имеет место парапроцесс. При приложении поля перпендикулярно плоскости образца сначала наблюдается линейный рост намагниченности, а парапроцесс имеет место при $H \ge 3$ кЭ. Такая зависимость от ориентации поля находится в соответствии с величиной размагничивающего фактора.

В ферромагнитном состоянии в слабых полях полевая зависимость эффектов определяется процессами технического намагничивания. В случае эффекта Керра, однако, заметная величина δ_p наблюдается только в полях, превышающих 300 Э, см. вставку на рис. 5*a*. Этот факт подтверждает сделанный выше вывод об отрицательной роли дефектности в приповерхностном слое, которая, вероятно, обусловлена упругим смещением границ между приповерхностными областями спонтанного намагничивания [20]. Дефектность играет существенную роль, если толщина дефектного слоя сопоставима с толщиной скин-слоя. Оценка толщины поврежденного при механической полировке слоя дает величину примерно 3-5 мкм, а толщина скин-слоя в рассматриваемом случае ($\hbar \omega = 2 \ \text{эB}$) не превышает 5 мкм. В отличие от эффекта Керра, полевая зависимость магнитоотражения в HgCr₂Se₄ имеет ход подобный намагниченности и близкий к $\Delta t(H)/t$ в фохтовской геометрии эксперимента (рис. 5). Различие в полевых зависимостях δ_p и $\Delta R/R$, скорее всего, обусловлено большей величиной скин-слоя в ИК-области (порядка 40 мкм для $\hbar \omega = 0.12$ эВ), что значительно превышает толщину механически поврежденного слоя.

В области магнитного перехода ситуация иная, что обусловлено наличием интенсивных магнитных флуктуаций. Так, магнитоотражение для шпинели *n*-типа, измеренное при $T = T_C$, не имеет насыщения в полях до 3.5 кЭ, а магнитопропускание — в полях до 8 кЭ.

Магнитоотражение и магнитопропускание являются четными функциями магнитного поля, см. рис. 56, 6. Это свидетельствует о том, что для шпинелей $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ эти магнитооптические эффекты в неполяризованном свете связаны с изменением под действием магнитного поля диагональных компонент комплексной диэлектрической проницаемости, как это было показано в работе [19] и как это имело место в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением [33].

Следует, однако, заметить, что в геометрии Фарадея в *p*-HgCr₂Se₄ наблюдается асимметрия полевых зависимостей $\Delta t(H)/t$ (рис. 5*в*). Мы считаем, что эта асимметрия связана с вкладом эффекта Фарадея в магнитопропускание естественного света в исследуемой ИК-области спектра. Эффект Фарадея в инфракрасной области обусловлен «хвостами» межзонного перехода, носителями заряда и гиротропной составляющей тензора магнитной проницаемости в виде частотно-независимого эффекта от ферромагнитного резонанса [5,9]. Нечетная компонента возникает вследствие частичной поляризации света зеркалами оптической схемы спектрометра и большой величины эффекта Фарадея в исследуемых шпинелях. Оценка коэффициента удельного фарадеевского вращения при $\lambda = 4.6$ мкм, H = 5 кЭ и $T=80~{\rm K}$ дала величин
у $F=1400\,{\rm ^{\circ}C/cm}$ при измеренной степени поляризации спектрометра P = 0.1, что близко к экспериментальному значению, полученному в работе [9]. При удалении от края поглощения асимметрия уменьшается, что связано с уменьшением эффекта Фарадея до $1300\,^\circ{
m C/cm}$ при $\lambda=6\,$ мкм.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено комплексное исследованамагниченности, магнитосопротивления, ние оптических (отражение и пропускание света) и магнитооптических (эффект Керра, магнитоотражение и магнитопропускание) свойств монокристаллов ферромагнитных шпинелей $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ в температурном интервале от 80 до 300 К. Показано, что в инфракрасной области спектра магнитопропускание естественного света может достигать десятков (примерно 80%), а магнитоотражение — единиц процентов (от -4 % до +3 %). Величина эффектов зависит от концентрации Cd и типа проводимости, что обусловлено изменением электронной структуры шпинели.

Величина магнитоотражения в ИК-области сравнима с максимальными значениями эффекта Керра δ_p в видимой области спектра. Наличие дефектности в приповерхностном слое кристаллов приводит к уменьшению δ_p и различию кривых M(H) и $\delta_p(H)$.

Знак и величина магнитопропускания определяются конкуренцией трех механизмов, связанных с изменением под действием магнитного поля края поглощения (при $\lambda < 3$ мкм), интенсивности переходов внутри комплексов $V_{\rm Se}$ -Cr²⁺ (при 3 мкм $< \lambda < 6$ мкм) и вклада от взаимодействия света со свободными носителями заряда (при $\lambda > 6$ мкм). Знак и величина магнитоотражения определяются изменением под действием поля края поглощения, вклада от взаимодействия света с носителями заряда, максимального в области $\omega \tau \sim 1$, и смещением минимума отражения вблизи первой фононной полосы (при $\lambda > 15$ мкм).

В шпинелях *p*-типа в фарадеевской геометрии эксперимента в области взаимодействия света с носителями заряда наблюдается асимметрия полевых зависимостей магнитопропускания, связанная с вкладом эффекта Фарадея. В фохтовской геометрии эксперимента спектры магнитоотражения и магнитопропускания существенно зависят от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей образца, что связано с эллипсоидальностью валентной зоны.

Авторы благодарят Н. И. Солина за помощь при электрических измерениях.

Работа выполнена в рамках госзадания, тема «Спин» № 01201463330, при частичной финансовой поддержке Мегагранта министерства образования РФ (грант № 14.Z50.31.0025), Уральского отделения Российской академии наук и РФФИ (грант № 13-02-00007).

ЛИТЕРАТУРА

- S. Methfessel and D. S. Mattis, *Magnetic Semiconduc*tors, Handbook for Physics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1968), p. 1.
- E. L. Nagaev, Physics of Magnetic Semiconductors, Mir, Moscow (1983), p. 1.
- D. Bonnerberg, K. A. Hempel, R. A. Lefer et al., Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, ed. by K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980), p. 1.
- K. Ohgushi, Y. Okiomto, T. Ogasawara et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 034713 (2008).
- А. А. Самохвалов, Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Оптико-механическая промышленность 54, 599 (1987).
- Y. P. Sukhorukov, N. N. Loshkareva, S. N. Tugushev et al., J. Magn. Magn. Mater. 159, 342 (1996).
- Н. А. Виглин, В. В. Устинов, В. М. Цвелиховская и др., Письма в ЖЭТФ 84, 84 (2006).
- А. В. Антонов, К. Г. Никифоров, в Материалы VI международной научно-технической конференции Intermagic-2008, МИРЭА, Москва (2008), с. 206.
- Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ 30, 906 (1988).
- **10**. М. И. Ауслендер, Е. В. Барсукова, Н. Г. Бебенин и др., ЖЭТФ **95**, 247 (1989).
- **11**. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин и др., Письма в ЖЭТФ **98**, 353 (2013).
- Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, А. В. Телегин, Е. В. Мостовщикова, Опт. спектр. 116, 73 (2014).
- В. А. Левшин, И. Курбанклычев, Э. Г. Жуков и др., Журн. неорган. хим. 35, 569 (1990).
- 14. Г. Шеффер, Химические транспортные реакции, Мир, Москва (1964), с. 1.
- 15. М. М. Криштал, И. С. Ясников, В. И. Полунин, Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения, Техносфера, Москва (2009), с. 1.

- 16. О. И. Бочкин, В. А. Брук, С. М. Никифоров, Н. И. Денисов, Механическая обработка полупроводниковых материалов, Высшая школа, Москва (1983), с. 1.
- **17**. Е. А. Балыкина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987).
- 18. A. N. Yaresko, Phys. Rev. B 77, 115106 (2008).
- 19. M. I. Auslender and N. G. Bebenin, Sol. St. Comm. 69, 761 (1989).
- 20. E. A. Gan'shina, M. M. Nishanova, E. A. Shabalotova, and T. G. Aminov, Proc. 2nd Int. Symp. Magneto-Optics, Fiz. Nizk. Temp. 18, Supplement No. Sl, 123 (1992).
- С. Г. Овчинников, И. С. Эдельман, Г. Дастмурадов, ФТТ 21, 2927 (1979).
- 22. T. H. Lee, T. Coburn, and R. Gluck, Sol. St. Comm. 9, 1821 (1971).
- 23. V. Wagner, H. Mitlehne, and R. Geick, Opt. Comm.
 2, 429 (1971).
- 24. K. Wakamura, S. Onari, T. Arai, and K. Kudo, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 1845 (1971).
- 25. Н. Н. Лошкарева, Н. Г. Бебенин, Б. А. Гижевский и др., ФТТ 34, 3285 (1992).
- 26. A. Selmi, R. Le Toullec, and R. Faymonville, Phys. Stat. Sol. B 144, k97 (1982).
- 27. К. М. Голант, В. В. Тугушев, И. М. Юрин, ФТТ 32, 2100 (1990).
- 28. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ 27, 3462 (1985).
- 29. G. Busch, B. Magyar, and P. Wachter, Phys. Lett. 23, 438 (1966).
- **30**. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ **29**, 2231 (1987).
- 31. G. Guntherodt and R. Zeyher, in: Light Scattering in Solids IV, Electronic Scattering, Spin Effects, SERS, and Morphic Effects, ed. by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo (1984), p. 1.
- 32. F. Rys, J. G. Helman, and W. Baltensperger, Phys. Kondens. Materie 6, 105 (1967).

512

- 33. A. Granovsky, Yu. Sukhorukov, E. Gan'shina, and A. Telegin, Magnetorefractive Effect in Magnetoresistive Materials, in Magnetophotonics: From Theory to Applications, ed. by M. Inoe, A. Baryshev, and M. Levy, Springer, Berlin, New York (2013), p.107.
- 34. G. Harbeke and H. Pinch, Phys. Rev. Lett. 17, 1090 (1966).
- 35. R. K. Ahrenkiel, F. Moser, S. Lyu, and C. R. Pidgeon, J. Appl. Phys. 42, 1452 (1971).
- 36. K. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 43, 719 (1977).

- 37. R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32, 751 (1976).
- 38. K. G. Nikiforov, M. Baran, V. K. Belyaev et al., Phys. Stat. Sol. B 158, K63 (1990).
- 39. A. A. Samokhvalov, Yu. N. Morozov, B. V. Karpenko, and M. I. Simonova, Phys. Stat. Sol. B 73, 455 (1976).
- 40. N. Shanthi, P. Mahadevan, and D. D. Sarma, J. Sol. St. Chem. 155, 198 (2000).
- C. Haas, CRC Critical Reviews on Solid State Sciences 1, 47 (1970).