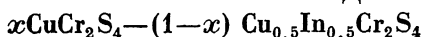


УДК 669.3.24.775.871 : 538.24

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЗОННАЯ СТРУКТУРА
МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Л. И. Королева, Ш. З. Садыкова

Изучены спектры коэффициентов диффузного отражения магнитных полупроводников $x\text{CuCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0, 0.01, 0.05$), представляющих смесь антиферромагнетика (АФМ) $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и ферромагнетика (ФМ) CuCr_2S_4 , в области температур от 137 до 358 К. На основании оптических спектров и данных электрических измерений предлагается схема зонной структуры указанных соединений. В оптических спектрах обнаружены три пика, испытывающих смещение при понижении температуры: В — межзонный переход при энергии $E \approx 1.3$ эВ с «синим» сдвигом ~ 0.1 эВ; В' — переход в бестоковые состояния ниже дна зоны проводимости при $E \approx 1.1$ эВ с «синим» сдвигом ~ 0.1 эВ; переход А в состояния, лежащие выше дна зоны проводимости с $E \approx 2.15$ эВ с «синим» сдвигом ~ 0.3 эВ для состава с $x=0.01$ и «красным» сдвигом ~ 0.1 эВ для ФМ состава с $x=0.05$, происходящим в районе точки Кюри.

Таким образом, в данных магнитных полупроводниках, кроме магниточувствительного межзонного перехода, характерного для магнитных полупроводников, обнаружены еще два магниточувствительных перехода.

Ранее в системе твердых растворов $x\text{CuCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ были обнаружены магнитные полупроводники с точками Кюри T_c выше комнатной температуры [1]. Ими оказались составы с $0.1 \leq x \leq 0.3$. Это неоднородные магнетики. Как показано в [1], здесь в антиферромагнитной (АФМ) матрице, состоящей из $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, располагаются ферромагнитные (ФМ) кластеры типа ферронов [2]. Ферроны образованы дырками около акцепторов — ионов Cu^{2+} — из ближайших с акцептором ионов Cr^{3+} . В [3] показано, что при достаточно высоких концентрациях и радиусах ферронов обменное, а также спиновое диполь-дипольное взаимодействие могут привести к их ФМ упорядочению с довольно высокой T_c . По-видимому, такой ФМ ферронов имеет место в указанных высокотемпературных магнитных полупроводниках.

1. Эксперимент

В данной работе с целью исследования энергетического спектра электронных состояний были изучены спектры коэффициента диффузного отражения R порошкообразных образцов с $x=0, 0.01, 0.05$. Получение образцов и их анализ описаны в [4]. Методика измерений R и расчет из спектров R с помощью соотношений Крамерса—Кронига коэффициентов поглощения α и преломления n приведены в [5]. Установка сконструирована так, что выполняются условия применимости соотношений Крамерса—Кронига: измеряется интенсивность света, отраженного от поверхности кристаллитов с углом отражения, не превышающим 6.2° .

На рис. 1—3 приводятся спектры R , α , n образцов с $x=0, 0.01$ и 0.05 . Видно, что спектры имеют сложный вид. Рассмотрим сначала спектр АФМ $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, $T=137$ К (рис. 1). Край поглощения, определенный по максимуму n (пик В), располагается при 1.275 эВ ($T=300$ К). Такой метод определения края поглощения был предложен Велицким [6]; для на-

шей методики измерения, где все коэффициенты R , α , n выражены в относительных единицах, этот метод позволяет более точно, чем из спектра α , определить край поглощения. Как видно из рис. 1, край поглощения проявляется на спектрах R , α , n ; в то же время имеется и нечетко выраженная структура этого края. Как показали измерения удельного электросопротивления ρ данного образца [1], энергия активации проводимости равна 0.69 эВ ($300 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$), т. е. ширина запрещенной зоны $\sim 1.38 \text{ эВ}$. Учитывая то обстоятельство, что точность определения электронного энергетического спектра оптическими методами составляет $\sim 0.1-0.2 \text{ эВ}$, переход B с энергией 1.275 эВ можно считать переходом из верха валентной зоны на дно зоны проводимости. Однако, как видно из рис. 1, имеется еще высокоэнергетическая структура спектров; так, коэффициент поглощения α при дальнейшем повышении энергии квантов света E выше 1.275 эВ достигает максимума, затем уменьшается и выше $E \sim 1.4 \text{ эВ}$ начинает неуклонно возрастать.

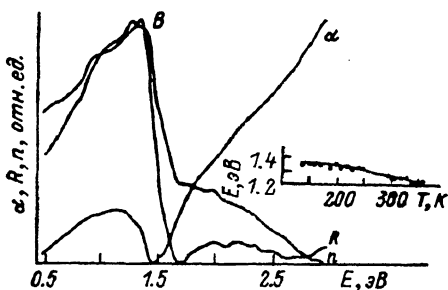


Рис. 1. Состав $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Спектры при других T в исследованном интервале температур от 137 до 358 К похожи на приведенные на рис. 1, однако край поглощения сме-

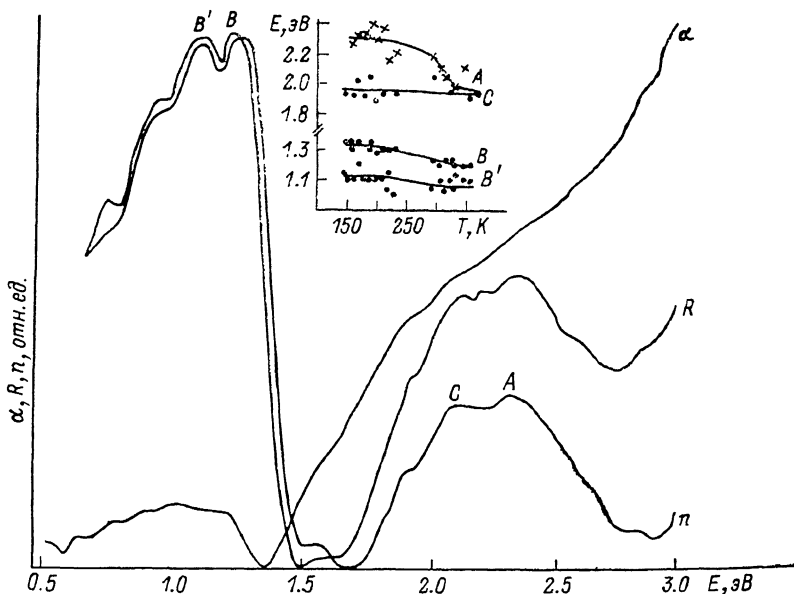


Рис. 2. Состав $0.01\text{CuCr}_2\text{S}_4-0.99\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

щается в сторону более высоких энергий при понижении температуры (синий сдвиг). Это смещение хорошо видно на вставке к рис. 1, где приводится температурная зависимость пика B на кривой $n(E)$.

При малых добавках CuCr_2S_4 в АФМ $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, что равносильно его легированию ионами Cu^{2+} , спектры усложняются (рис. 2, 3). Появляется структура края поглощения: так, пик B , который раздваивался только на кривых $R(E)$, теперь раздваивается и на кривых $n(E)$ (на рис. 2, 3 эти раздвоенные пики обозначены B и B'). Высота и форма пиков B и B' приблизительно одинаковы для состава с $x=0.01$, однако для состава с $x=0.05$ пик с большей энергией (B) выше и шире пика B' . Температурные

зависимости пиков B и B' приводятся на вставках к рис. 2, 3. Как и для состава $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, эти пики испытывают большой «синий» сдвиг, величина которого в исследованном интервале температур равна: для $x=0.01-0.025$ эВ (B), 0.08 эВ (B'); для $x=0.05-0.075$ эВ (B), 0.13 эВ (B'). В области энергий $E > 1.4-1.5$ эВ, так же как и в $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, наблюдается неуклонный рост коэффициента поглощения α при повышении E , однако на кривой $\alpha(E)$ появляются особенности A и C , сопровождающиеся максимумами на кривых $n(E)$ и $R(E)$ у образца с $x=0.01$, и максимум A для состава с $x=0.05$, также сопровождающийся максимумом на кривых $n(E)$ и $R(E)$.

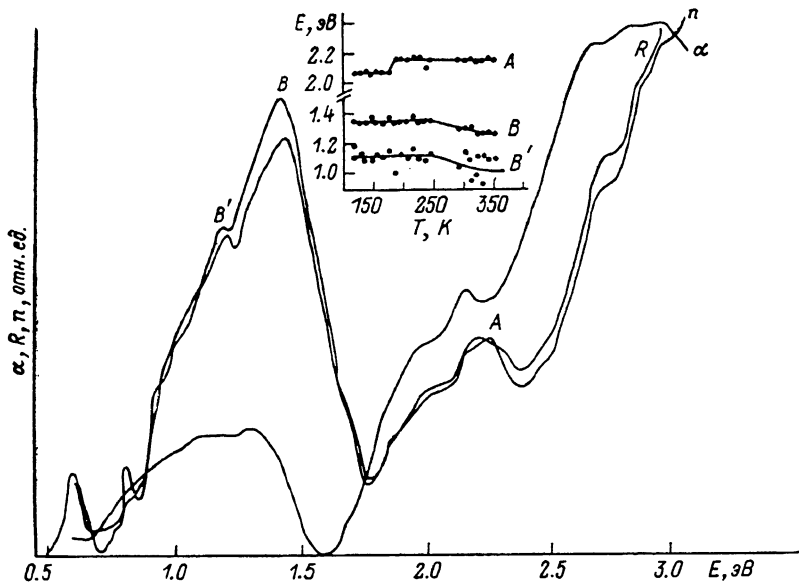
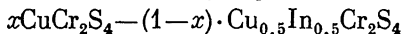


Рис. 3. Состав $0.05\text{CuCr}_2\text{S}_4-0.95\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

На вставках к рис. 2, 3 приводится температурная зависимость этих максимумов из кривых $n(E)$. Как видно, для состава $x=0.01$ максимум C ($E \approx 2$ эВ) практически не зависит от температуры; максимум A ($E = 2.3$ эВ при $T=150$ К) испытывает «синий» сдвиг около ~ 0.3 эВ в исследованной области температур от 146 до 350 К. При $T \geq 330$ К оба максимума A и C почти сливаются в один с $E \approx 2.1$ эВ. Следует заметить, что ввиду расплывчатости максимумов A и C их положение определяется нечетко: этим вызван большой разброс точек на вставках к рис. 2. Максимум A состава $x=0.05$ смещается от 2.15 до 2.07 эВ на ~ 0.08 эВ в область более низких энергий при понижении T («красный» сдвиг), при этом сдвиг происходит в узком интервале температур 175–180 К, немного превышающем ферромагнитную точку Кюри $T_c=168$ К [1].

2. Обсуждение результатов. Зонная структура магнитных полупроводников



Вначале рассмотрим зонную структуру АФМ $\text{Cu}_{0.5}^+ \text{In}_{0.5}^{3+} \text{Cr}_2\text{S}_4$, а для этого проведем ее сравнение с зонной структурой хорошо изученной халькопирителли CdCr_2S_4 [7], легированной одинаковым количеством ионов In и Cu . Известно, что ионы In являются донорами, а ионы Cu — акцепторами в CdCr_2S_4 . Поэтому такое легированное соединение при $T=0$ будет являться полностью скомпенсированным полупроводником, для которого характерны хвосты плотности состояний, простирающиеся в запрещенную зону.

В работе [8] показано, что в соединении $\text{Cu}_{0.5+x}\text{In}_{0.5-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0.1 > x > -0.1$) при $x=0$ происходит изменение типа проводимости с электронной ($x < 0$) на дырочный ($x > 0$) и наблюдается максимальное значение энергии активации проводимости, равное 0.93 эВ. Сравнивая $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ с металлическим ФМ CuCr_2S_4 , авторы [8] полагают, что в первом составе все дырки второго скомпенсированы электронами In, который по аналогии с CdCr_2S_4 : In легко отдает один $4s$ -электрон. Опираясь на зонную модель Гуденафа CuCr_2S_4 [7], они предложили схему зонной структуры соединения $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. В их модели верх валентной зоны состоит из σ^* зоны меди и уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны. Структура зоны проводимости в [8] не анализируется. По энергии активации проводимости авторы [8] оценили ширину запрещенной зоны ~ 1.86 эВ.

Мы получили несколько меньшее значение энергии активации, равное 0.69 эВ; следовательно, по нашим данным, ширина запрещенной зоны ~ 1.38 эВ. На спектрах изученных в данной работе составов (рис. 1—3) наиболее близкой по величине к этому значению ширины запрещенной зоны является энергия пика B , которая при 300 К равна (эВ): 1.275 ($x=0$), 1.325 ($x=0.01$) и 1.300 ($x=0.05$). Как видно из рис. 1—3, ниже пика B имеется еще ряд особенностей на спектрах α , R , n , которые естественно связать с переходами в бестоковые состояния, простирающиеся внутрь запрещенной зоны. Такие состояния, как указывалось выше, характерны для скомпенсированных полупроводников.

По-видимому, дно зоны проводимости образовано пустыми $4s$ -состояниями ионов индия In^{3+} (рис. 4). Как говорилось выше, переходы B испытывают большой «синий» сдвиг с понижением температуры. Поскольку этот сдвиг наблюдается как в чистом АФМ $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, так и в составах с $x=0.01$ и 0.05, содержащих ферроны, в последних он, по-видимому, присущ АФМ матрице из $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Ранее большой «синий» сдвиг края поглощения наблюдался в ряде АФМ полупроводников, например в CoO и MnS , при этом полагалось, что край поглощения связан с переходом из верха валентной зоны на дно зоны проводимости. Этот сдвиг простирался в область температур, значительно превышавших точку Нееля [2]. По-видимому, наблюдавшийся нами «синий» сдвиг пика B подобного типа.

Судя по спектрам (рис. 1—3), структура зоны проводимости сложная. В низкоэнергетической части наблюдается широкий максимум коэффициента поглощения α , соответствующий, по всей вероятности, хвостам плотности состояний, простирающимся внутрь запрещенной зоны, и узкой зоне из $4s$ -состояний In, который слабо перекрывается с более высокоэнергетической частью зоны проводимости. Можно ожидать, что высокоэнергетическая часть зоны проводимости изучаемых в данной работе магнитных полупроводников будет похожа на зону проводимости соединения CdCr_2S_4 , для которого произведен расчет зонной структуры [9], согласующийся с опытными оптическими данными.

По расчетам [9], в CdCr_2S_4 расположены выше верха валентной зоны, состоящего из p -орбиталей атомов, в точке Γ : на ~ 0.2 эВ — пучок $3d$

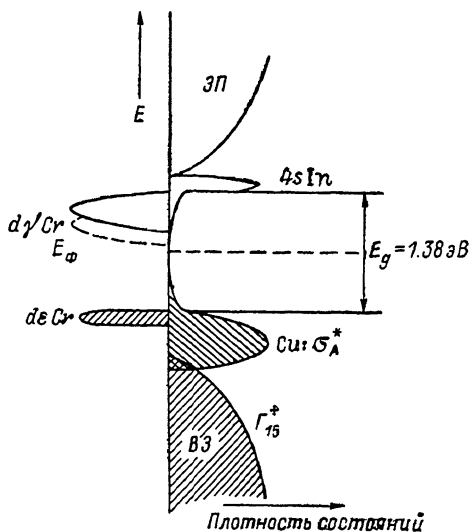


Рис. 4. Схема зонной структуры $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

ЗП — зона проводимости, ВЗ — валентная зона, E_{Φ} — уровень Ферми.

орбиталей Cr, не смешивающихся с другими орбиталями, шириной ~ 0.45 эВ (простирающийся по направлению кверху валентной зоны и пересекающийся с ним); на 2.1 эВ — пустая зона A ($d\gamma-p$), образованная смесью p -орбиталей анионов и $3d\gamma$ орбиталей Cr (антисвязывающая зона) шириной ~ 0.3 эВ; на ~ 2.55 эВ — дно зоны проводимости, образованное в основном из $4s$ -орбиталей Cr. Однако кристаллическая структура $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (пространственная группа T_d^2) немного отличается от структуры шпинели (пространственная группа O_h^7), характерной для CdCr_2S_4 , из-за кристаллографического упорядочения по типу 1 : 1 между разновалентными ионами Cu^{1+} и In^{3+} . В отличие от CdCr_2S_4 , в котором имеется по одному межионному расстоянию $\text{Cd}^{2+}-\text{S}$ и $\text{Cr}^{3+}-\text{S}$, в $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ наблюдаются по два различных расстояния как в тетраэдре ($\text{Cu}^{1+}-\text{S}$, $\text{In}^{3+}-\text{S}$), так и в октаэдре из анионов серы ($\text{Cr}^{3+}-\text{S}$). Поскольку зонная структура определяется перекрытием $4s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей ионов, наличие указанных выше двух расстояний должно изменять зонную структуру $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ по сравнению с CdCr_2S_4 , в частности можно ожидать расширения перечисленных выше зон для CdCr_2S_4 и даже раздвоение узкой A ($d\gamma-p$) зоны.

Как говорилось выше, ширина запрещенной зоны $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ значительно уже (1.38 эВ), чем в CdCr_2S_4 (непрямой переход 2.55 эВ). Значительное сужение запрещенной зоны в $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ происходит за счет повышения верха валентной зоны и понижения дна зоны проводимости, образованного $4s$ -состояниями In. Судя по спектрам α (например, рис. 1), понижение дна зоны проводимости невелико. Если считать, что это понижение простирается от дна зоны проводимости (1.38 эВ) до минимума α (1.4—1.5 эВ), то его величина $\sim 0.1-0.2$ эВ. Наличие минимума указывает на слабое перекрытие этой дополнительной зоны с другими состояниями, образующими зону проводимости. Основное сужение запрещенной зоны происходит тогда за счет подъема верха валентной зоны, состоящей из t_{2g} -состояний $3d$ -электронов меди (σ^* — зона шириной ~ 1 эВ) и узкого d_e пучка Cr. d_e зона Cr, находившаяся в CdCr_2S_4 выше верха валентной зоны на ~ 0.2 эВ, в $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, по всей видимости, попадает на верх валентной зоны. Пустая A ($d\gamma-p$) зона Cr шириной ~ 0.3 эВ, возможно раздвоенная, располагается ниже дна зоны проводимости, примыкая к нему, и перекрывается с описанным выше хвостом плотности состояний, простирающимся внутрь запрещенной зоны. Однако переход B' , происходящий, по всей видимости, с верха валентной зоны в эти бестоковые состояния, не является внутриконтинуальным переходом, поскольку он испытывает «синий» сдвиг. Схема описанной выше зонной структуры $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ представлена на рис. 4.

Переходы A и C можно связать с внутрицентровыми переходами Cr, а именно с переходом из 4A_2 основного состояния (или из $3d_e$ состояний) в возбужденное 2T_2 , соответствующим энергии ~ 2.14 эВ. Такой переход в спектре поглощения наблюдался в соединении NaCr_2S_2 , где Cr^{3+} занимает октаэдрические узлы [10]. Тот факт, что переходы A и C не наблюдаются в нелегированном соединении $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, можно объяснить следующим образом. Вообще говоря, переходы между $3d$ -уровнями запрещены правилами отбора как переходы между уровнями одной мультиплетности, обладающими одинаковой четностью. Однако небольшое примешивание состояний другой четности, например $4p$ -состояний, делает эти переходы разрешенными. При легировании $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ионами Cu^{2+} появляются примесные акцепторные уровни с энергией активации 0.1—0.2 эВ [1]. В настоящее время природа этих уровней неясна: известно лишь, что их энергия выше энергии t_{2g} -уровней Cu. Поскольку их появление стимулирует пики A и C , по-видимому, они вызывают примешивание к $3d$ -уровням Cu^{3+} возбужденных p -состояний.

В составе с $x=0.01$ высокоэнергетических пиков два: A и C , а в составе с $x=0.05$ только один A . Независимость положения пика C от температуры свидетельствует в пользу того, что он связан с внутрицентровым переходом. Однако положение пиков A зависит от температуры. В магнитных

полупроводниках такие пики обычно связаны с переносом заряда [2]. Как видно из рис. 2, пики *C* и *A* сливаются в один при $T \geq 330$ К, т. е. пик *A* происходит от внутриатомного перехода и тем не менее испытывает температурный сдвиг. Интересно отметить, что высокоэнергетический пик *A* примерно при той же энергии и испытывающий температурный сдвиг наблюдался нами в родственном соединении $\text{Cu}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [11]. Похожая картина наблюдалась и в CdCr_2S_4 [12]. Авторы [12] в спектрах поглощения монокристаллических пластин CdCr_2S_4 выше края поглощения обнаружили магниточувствительные полосы *C* и *F* при энергиях 1.95 и 2.03 эВ ($T=80$ К), испытывающие большой «красный» сдвиг. По их мнению, эти полосы вызваны расщеплением одного перехода.

Таким образом, в спектрах ряда магнитных полупроводников обнаружены магниточувствительные пики, вызванные внутриатомным переходом. Вполне возможно, что природа таких переходов связана с образованием под действием света новой квазичастицы, являющейся переносчиком заряда.

В заключение выражаем благодарность Э. Л. Нагаеву за обсуждение результатов, К. П. Белову за поддержку работы и Я. А. Кеслеру за приготовление образцов и их анализ.

Список литературы

- [1] Белов К. П., Королева Л. И., Цветкова Н. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 372—378.
- [2] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979.
- [3] Нагаев Э. Л. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 891—893.
- [4] Цветкова Н. А., Белов К. П., Королева Л. И., Титов В. В., Кеслер Я. А., Гордеев И. В. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. № 9. С. 565—567.
- [5] Белов К. П., Королева Л. И., Павлов В. Ю., Темиряев А. Г. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2821—2823.
- [6] Velicky V. // Czech. J. Phys. B. 1961. V. 11. N 8. P. 787—798.
- [7] Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кеслер Я. А. Магнитные полупроводники—халькогенидные шпинели. М.: Изд-во МГУ, 1981.
- [8] Göbel H., Treitinger L., Pink H., Unger W. K., Bayer B. // Proc. 12 Int. Conf. Phys. Semiconductors. Stuttgart, 1974. P. 909—914.
- [9] Ogichi T., Kambara T., Condaira I. // Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. N 2. P. 872—879.
- [10] Blazey K. W., Rohrer H. // Phys. Rev. 1969. V. 185. N 2. P. 712—719.
- [11] Белов К. П., Королева Л. И., Павлов В. Ю., Садыкова Ш. З. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2523—2525.
- [12] Голик Л. Л., Кунькова З. Э., Аминов Т. Г., Шабунина Г. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 928—931.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
3 октября 1988 г.