

09,05

## Оптические свойства монокристалла $\text{Cr}_5\text{S}_6$

© Ю.П. Сухоруков, А.В. Телегин, Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: suhorukov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2016 г.)

Представлены результаты исследования спектров оптической плотности в инфракрасной области для монокристаллов  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ . Проведен сравнительный анализ температурных зависимостей намагниченности и поглощения света. Предложены физические механизмы, объясняющие особенности спектральной и температурной зависимостей оптической плотности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) и Президиума УрО РАН (№ 15-9-2-4).

### 1. Введение

В системе Cr–S с интересными магнитными свойствами выделяется соединение  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ . Кристаллическая структура этого соединения относится к тригональному типу (пространственная группа  $P\bar{3}1c$  ( $D_{3d}^2$ )) с упорядоченными вакансиями в каждом втором слое хрома [1]. При повышении температуры реализуется следующая последовательность магнитных структур [2]: спиральная антиферромагнитная структура при  $T < T_1 \approx 158$  К, коллинеарная ферримагнитная структура в интервале от  $T_1$  до  $T_2 \approx 305$  К (причем спонтанная намагниченность в ферримагнитном состоянии очень мала), парамагнитное состояние при  $T > T_2$ . Особенности магнитного состояния проявляются в температурных зависимостях ширины линии ферримагнитного резонанса [3], намагниченности [4,5], спектров рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма [6], электросопротивления [7].

В большинстве случаев измерения проводились на поликристаллических образцах, что обусловлено трудностями выращивания монокристаллов  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  вследствие очень узкой области существования этого соединения на фазовой диаграмме системы Cr–S [1]. Нам известны только две работы [4,7], посвященные исследованию монокристаллов  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ . Оптические свойства монокристаллов этого соединения не исследовались.

В настоящей работе представлены результаты исследования поглощения света в монокристалле  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  в инфракрасной области спектра. Особое внимание уделяется связи магнитного состояния и оптических характеристик.

### 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  в виде пластин размером  $1.2 \times 1.2$  мм с толщиной  $d = 75$  мкм были получены методом газофазного химического транспорта с использованием поликристаллического  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  и иода в качестве транспортного агента по технологии, описанной в работе [4]. Мы не проводили определения кристаллографических индексов граней из-за малых размеров кристаллов.

По внешнему виду пластин можно сделать заключение о том, что рост кристаллов происходит преимущественно в направлениях, перпендикулярных оси  $c$ .

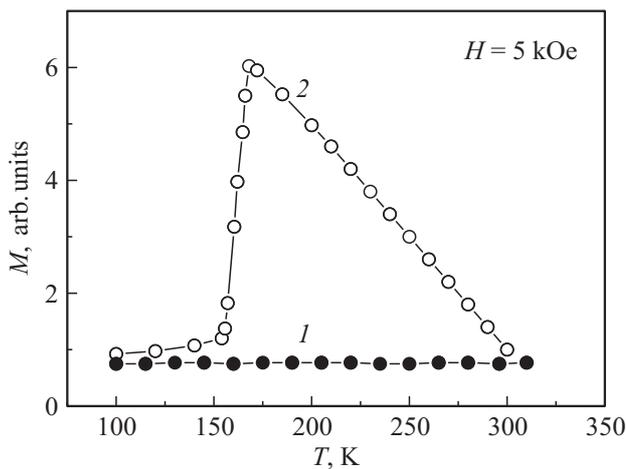
Температурные зависимости намагниченности в интервале  $T = 80$ – $300$  К измерялись на вибрационном магнитометре с использованием восьми пластин, наклеенных на слюдяную подложку. Эти результаты были опубликованы в работе [4]. Поскольку анализ оптических данных требует учета результатов магнитных измерений, на рис. 1 представлены кривые  $M(T)$ .

Пропускание света  $t$  измерялось на высокочувствительной ИК-установке в области длин волн  $1 \leq \lambda \leq 8$  мкм в температурном интервале от 80 до 300 К. Коэффициент зеркального отражения не измерялся из-за малых размеров кристаллов и неровной поверхности пластин. Вследствие этого мы рассчитывали только оптическую плотность согласно выражению  $D = \ln(1/t)$ . Температурные зависимости  $D$  измерялись в режиме нагрева со скоростью  $\sim 1$ – $4$  К/мин.

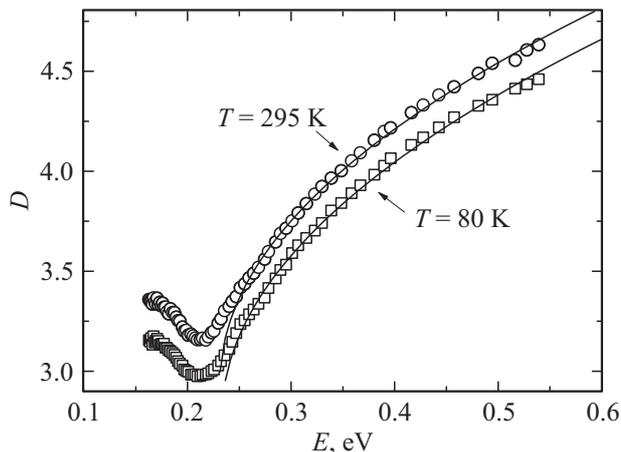
### 3. Результаты измерений и их обсуждение

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные при ориентациях магнитного поля перпендикулярно (рис. 1, кривая 1) и параллельно плоскости пластин (кривая 2), существенно отличаются друг от друга. В первом случае на кривой  $M(T)$  не видно особенностей. Если же магнитное поле приложено параллельно плоскости пластин, то наблюдается резкий рост намагниченности в интервале  $T = 154$ – $168$  К. Следовательно, переход из антиферромагнитного в ферримагнитное состояние заметно размыт даже в монокристаллических образцах. При дальнейшем повышении температуры намагниченность плавно уменьшается и при температуре около 300 К (вблизи перехода в парамагнитное состояние) различие между указанными кривыми исчезает.

На рис. 2 представлены спектры оптической плотности  $D(E)$ , измеренные при температурах 80 и 295 К.



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности при  $H = 5$  кОе, перпендикулярном (1) и параллельном (2) поверхности пластин монокристаллов  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ .



**Рис. 2.** Спектры оптической плотности  $D$  для монокристалла  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  при  $T = 80$  и  $295$  К. Сплошные линии — рассчитанные спектры  $D$ .

Свет распространялся вдоль оси  $c$ , так что электрический вектор волны был расположен в той же плоскости, что и магнитные моменты. При всех энергиях оптическая плотность превышает 2.9, что свидетельствует о большом количестве дефектов и, возможно, о вкладе свободных носителей. На этом фоне при  $E > 0.21$  эВ наблюдается сильный рост поглощения. Такая картина характерна для сильнолегированных полупроводников. Различие между кривыми, измеренными при  $T = 80$  и  $295$  К, обусловлено не „синим“ сдвигом, как может показаться исходя из рисунка, а ростом „фона“ при увеличении температуры, поскольку указанные кривые практически совпадают, если нижнюю кривую сдвинуть вверх на 0.17. Этот общий рост поглощения с температурой не может быть обусловлен свободными носителями, так как сопротивление  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  возрастает при росте  $T$  [7], поэтому соответствующий вклад в поглощение должен уменьшаться. В области  $E > 0.25$  эВ поглощение хоро-

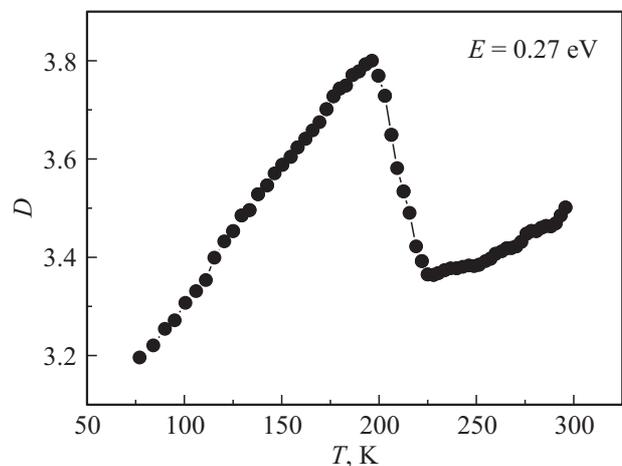
шо описывается зависимостью

$$D(E) = D_0 + C(E - E_0)^{1/2}$$

(сплошные линии на рис. 2), где  $E_0 = 0.23$  эВ,  $C = 3.1$  эВ $^{-1/2}$ ,  $D_0 = 2.77$  при  $T = 80$  К и  $D_0 = 2.94$  при  $T = 295$  К. Такая зависимость  $D(E)$  указывает на переходы с участием близко расположенных широких зон. Этот вывод согласуется с результатами работы [8], авторы которой полагают, что широкая ( $\sim 8$  эВ) валентная зона образована  $d$ -состояниями хрома и  $p$ -состояниями серы.

Некоторый рост оптической плотности наблюдается и при  $E < 0.21$  эВ. Этот рост не может быть связан с фоновым поглощением, поскольку фоновые полосы в сульфидах проявляются только при более низких частотах (см., например, [9]). По указанной выше причине поглощение свободными носителями также не может быть определяющим. Остается предположить, что этот рост обусловлен  $d-d$ -переходами между состояниями ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

Обратимся к рассмотрению температурной зависимости оптической плотности, представленной на рис. 3. Измерения проводились при энергии  $E = 0.27$  эВ (длина волны  $\lambda = 4.6$  мкм). При возрастании температуры в интервале  $T = 77-196$  К наблюдается практически линейный рост оптической плотности. Далее в интервале  $T = 196-225$  К поглощение падает, а при  $T > 225$  К оптическая плотность опять растет вплоть до температуры перехода в парамагнитное состояние. Область перехода от антиферромагнитного к ферромагнитному состоянию ( $T = 154-168$  К), как и переход в парамагнитное состояние, при этом никак не выделяется, хотя в таких магнитных полупроводниках, как  $\text{EuO}$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  и др., появление спонтанной намагниченности ведет к ясно выраженным особенностям на температурной зависимости края поглощения [10–12]. Отсутствие таких особенностей в случае  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  может быть обусловлено крайне малой величиной спонтанного магнитного момента.



**Рис. 3.** Температурная зависимость оптической плотности  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  при  $\lambda = 4.6$  мкм.

Наличие максимума и минимума на кривой  $D(T)$  не связано с магнитным переходом; следовательно, причина появления этих экстремумов остается непонятной. Заметим, что ширина линии ферромагнитного резонанса и эффективный  $g$ -фактор в монокристалле Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub> также достигают максимума при температурах, лежащих внутри области существования ферромагнитной фазы вдали от ее границ [3]. По мнению авторов работы [3], эти особенности обусловлены поглощением энергии при перескоке валентных электронов между ионами разной валентности: Cr<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup>. Такое поглощение энергии должно происходить при условии, что время перескока электронов, являющееся функцией температуры, становится сравнимым с периодом магнитной прецессии. Возможно, формирование наблюдающейся нами температурной зависимости оптического поглощения также связано с перескоками электронов между ионами Cr<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup>.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе впервые были исследованы спектры оптического поглощения монокристаллов Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub> в ИК-области спектра в температурном интервале  $T = 80\text{--}300$  К. Проведен анализ оптической плотности и температурных зависимостей намагниченности Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>. Сделано предположение, что при энергиях  $E > 0.25$  eV край фундаментального поглощения формируется переходами из широкой валентной зоны, образованной  $d$ -состояниями Cr и  $p$ -состояниями S. Рост оптической плотности при  $E < 0.21$  eV обусловлен  $d$ - $d$ -переходами между состояниями ионов Cr<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup>. Особенности температурной зависимости оптической плотности не связаны с магнитными переходами.

#### Список литературы

- [1] F. Jellinek. Acta Cryst. **10**, 620 (1957).
- [2] B. van Laar. Phys. Rev. B **156**, 654 (1967).
- [3] H. Konno, M. Yuzuri. J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 621 (1988).
- [4] Р.И. Зайнуллина, А.Ю. Бункин, М.А. Миляев. Неорганические материалы **27**, 1531 (1991).
- [5] K. Dwight, R.W. Germann, N. Menyuk, A. Wold. J. Appl. Phys. (Suppl.) **33**, 1341 (1962).
- [6] K. Yaji, M. Koyama, A. Kimura, C. Hirai, H. Sato, K. Shimada, A. Tanaka, M. Taniguchi. Physica B **351**, 344 (2004).
- [7] K. Lee, K. Song, N. Hur. J. Korean Magn. Soc. **20**, 207 (2010).
- [8] M. Koyama, H. Sato, Y. Ueda, M. Taniguchi. Solid State Commun. **125**, 243 (2003).
- [9] R.K. Willars, A.C. Beer. Semiconductors and semimetals in optical properties of compounds. Academic Press, N.Y.–London. (1967). V. 3. 488 p.
- [10] S. Methfessel, D. Mattis. Magnetic semiconductors. Handbook for physics. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1968). 406 p.
- [11] E.L. Nagaev. Physics of magnetic semiconductors. Mir, M. (1983). 543 p.
- [12] Ю.П. Сухоруков, А.В. Телегин, Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, Е.В. Моствошикова, Н.А. Виглин, Е.А. Ганьшина, Г.С. Зыков, В.А. Фёдоров, Т.К. Менщикова, А.А. Бучкевич. ЖЭТФ **148**, 503 (2015).