УДК 669.3.24.775.871:538.24

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $xCuCr_2S_4 - (1-x)Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$

Л. И. Королева, Ш. З. Садыкова, В. Ю. Павлов

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Изучены спектры коэффициентов диффузного отражения магнитных полупроводников $xCuCr_2S_4$ — $(1-x)Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ (x=0; 0,05; 0,1) в температурном интервале от 115 до 353 К. На основе полученных спектров предлагается схема зонной структуры этих полупроводников, близкая к зонной структуре родственного соединения $xCuCr_2S_4$ — $(1-x)Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$.

В данной работе исследовались оптические спектры коэффициента диффузного отражения твердых растворов xCuCr₂S₄—(1— —x)Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr₂S₄ с x=0; 0,05; 0,1. Ранее [1] были исследованы кристаллографические, магнитные и электрофизические свойства этой системы. Крайние составы этой системы — антиферромагнетик (АФМ) Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr₂S₄ с точкой Нееля, равной 33 К, и другой — металлический ферромагнетик (ФМ) CuCr₂S₄ с температурой Кюри T_c =364— 425 К (по данным разных авторов [2—4]). Система твердых растворов xCuCr₂S₄—(1—x)Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr₂S₄ обнаруживает полупроводниковую проводимость *p*-типа для $x \ll 0,3$. В работе [1] было отмечено, что в ис-



Рис. 1. Спектры коэффициентов диффузного отражения *R*, поглощения α и преломления *n* для состава Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr₂S₄ при температуре *T*=256 К. Здесь и на рис. 2, 3 на вставках — температурные зависимости спектральных особенностей



Рис. 2. Спектры коэффициентов диффузного отражения *R*, поглощения α и преломления *n* для состава 0,05 CuCr₂S₄ — 0,95 Cu_{0,5}Ga_{0,5}Cr₂S₄ при температуре *T*=155 K

следуемых веществах имеет место сильный *s*—*d*-обмен, приводящий к образованию неоднородного магнитного состояния (в АФМ-матрице имеются ФМ-кластеры типа ферронов).

Установка для измерения спектров коэффициента диффузного отражения R [5] сконструирована таким образом, что регистрируется интенсивность света, отраженного от поверхности кристаллитов под углом, не превышающим 6,2°, тем самым сохраняется условие применимости соотношений Крамерса—Кронига. Из спектров R с помощью вычитательного метода Крамерса—Кронига [6] рассчитывались спектры коэффициентов поглощения α и преломления n. Обработка экспериментальных данных и расчет спектров проводились на ЭВМ ЕС-1010.

На рис. 1—3 представлены спектры коэффициентов диффузного отражения, поглощения и преломления для составов с x=0; 0,05 и 0,1 соответственно. Значения R, α и n приводятся в относительных единицах, поскольку данная установка не позволяет точно определять абсолютные значения R. В то же время особенности спектров указанных коэффициентов прослеживаются достаточно четко во всем исследуемом интервале температур $115 \leqslant T \leqslant 353$ К. Край поглощения определялся по положению максимума на кривой n(E), как было предложено Велицким [7].

Из рис. 1 видно, что для состава с x=0 в области энергий 0,5— 1,4 эВ (или 0,5—1,32 эВ при 300 К) на спектрах R и n наблюдается широкий максимум. На фоне этого максимума просматриваются дополнительные максимумы B', B, D и E, так что неясно, какой из них отвечает за край поглощения. Однако по мере увеличения добавок CuCr₂S₄ в это соединение указанный широкий максимум трасформируется

81

(рис. 2, 3), причем лик *B* становится доминирующим. По этой причине мы считаем пик *B* краем поглощения. Он располагается в указанных составах при T = 300 K в области энергий 1,175 эВ $\ll E \ll 1,42$ эВ.

Пик *B* на рис. 1 соответствует значению 1,175 эВ при комнатной температуре. Это значение существенно выше энергии активации проводимости E_A =480 мэВ [1], которая, по всей видимости, соответствует глубоколежащему примесному уровню. Наличие примесного уровня в Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr₂S₄ подтверждается изотермами намагниченности σ , приведенными в [1]: ниже точки Нееля зависимость σ от магнитного поля нелинейна, что свидетельствует о существовании ферронов в данном соединении, образующихся около примесных центров.

Спектральная зависимость α для образца с x=0 обнаруживает сложную структуру: после широкого максимума имеет место минимум, а при энергии выше $\sim 1,4$ эВ, как показано на рис. 1 (или $\sim 1,32$ эВ при T=300 K), начинается монотонный подъем α . Аналогичное поведение спектров α наблюдается для всех исследованных температур.

Спектры а образцов с небольшими добавками CuCr₂S₄ (x=0,05) сложнее, чем спектры чистого соединения (x=0). После достижения минимума при $E \sim 1,46$ эВ, как видно на рис. 2 (или $E \sim 1,32$ эВ при T=300 K), на фоне монотонного подъема а появляются особенности. Эти особенности также проявляются на кривых R(E) и n(E) — пики A и C. При бо́льших добавках CuCr₂S₄ (x=0,1) особенности B', B, C, A сохраняются, однако наблюдается неуклонный рост а без минимума; в области энергий 1,9 эВ $\ll E \ll 2,0$ эВ (T=300 K) имеет место широкий максимум (рис. 3).



Рис. 3. Спектры коэффициентов диффузного отражения R, поглощения α и преломления n для состава 0,1 СиСг₂S₄ — 0,9 Си_{0.5}Са_{0.5}Сг₂S₄ при температуре T=208 K

82

Следует отметить, что расположение максимумов на кривой n(E), соответствующих пикам A (1,8 эВ) и C (2,15 эВ), не зависит от содержания примеси CuCr₂S₄ (см. вставки к рис. 2, 3).

Как видно из рис. 1—3, интенсивность пика B' падает с ростом x и в составе с x=0,1 он вырождается в ступеньку на фоне пика B. Кроме того, интенсивность этих пиков падает с ростом T в каждом составе. Пик B испытывает температурный синий сдвиг, который уменьшается с ростом x (0,12 эВ для x=0 и 0,065 эВ для x=0,65); в составе с x=0,1этого сдвига уже практически нет.

В работе [8] была предложена схема зонной структуры магнитных полупроводников $xCuCr_2S_4$ — $(1-x)Cu_{0,5}In_{0,5}Cr_2S_4$. Кристаллографические исследования показали, что галлийсодержащая система подобна индиевому аналогу [1] и, по-видимому, об-

ладает похожей зонной структурой, схема которой представлена на рис. 4. Зона проводимости здесь состоит из 4s-орбиталей Сг и слабо перекрывающейся с ними узкой зоны 4s-состояний галлия. Ко дну зоны проводимости, образованной пустыми 4s-состояниями Ga, примыкает также пустая, возможно, раздвоенная A (dy-p)-зона, образованная смесью р-орбиталей анионов и 3*d*-орбиталей Cr. Верх валентной зоны состоит из t_{2g}-состояний 3d-электромеди и узкого пучка de-состояний HOB хрома. Тогда пик В определяет переход из вершины валентной зоны на дно зоны проводимости, образованное 4s-состояниями Ga. Провал в спектрах α для составов c x = 0 и 0,05 указывает на то, что зона из 4s-состояний Ga слабо перекрывается с указанными выше состояниями Cr. Однако в отличие от индиевого аналога в данной системе с увеличением добавок в составе с x = 0,1 происходит перекрытие зоны ИЗ 4s-состояний Ga с другими зонами, об-



Рис. 4. Схема зонной структуры соединения $xCuCr_2S_4$ — — $(1-x)Cu_{0,5}Ga_{0,5}Cr_2S_4$ (ЗП — зона проводимости, ВЗ — валентная зона)

разующими зону проводимости, на что указывает наличие лишь небольшой особенности минимума вместо четко выраженного в спектре $\alpha(E)$ для составов с x=0 и 0,05. По-видимому, переход B' не является внутриконфигурационным, поскольку его интенсивность с повышением температуры значительно падает, что характерно для переходов электронов в бестоковые состояния, образованные хвостами плотности состояний в запрещенной зоне. Переходы А и С можно отождествить с внутрицентровыми переходами ионов Cr³⁺, а именно из основных 3de-состояний в возбужденные ²T₂. Эти переходы отсутствуют в чистом AФM Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr₂S₄, поскольку они запрещены как переходы между уровнями одной мультиплетности. Указанные переходы становятся возможными при примещивании к данным 3d-состояниям состояний другой четности, например 4s-состояний.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Белов К. П., Королева Л. И., Цветкова Н. А. и др.//ФММ. 1981. 51. C. 314. [2] Lotgering F. K.//Solid State Comm. 1964. 2, N 2. P. 55. [3] Lotgering F. K.//Proc. Int. Conf. Magnetism. Nottingam, England, 1964. P. 533. [4] Каnomata T., Ydo H.//J. Phys. Soc. Japan. 1974. 36, N 5. P. 1322. [5] Белов К. П., Королева Л. И., Павлов В. Ю., Темирязев А. Г.//ФТТ. 1982. 24, № 9. С. 2821. [6] Ангепкіеl R. К.//Л. Opt. Soc. Ат. 1971. 61, N 12. Р. 1651. [7] Velicky В.// #/Сzech. J. Phys. 1961. В11, N 8. Р. 787. [8] Королева Л. И., Садыкова Ш. З.// //ФТТ. 1989. 31, № 4. С. 62.

Поступила в редакцию 11.07.89

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 3

УДК 621.315.592

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

И. П. Звягин, А. В. Плюхин

(кафедра физики полупроводников)

Прыжковая релаксация электронов в неупорядоченных органических полупроводниках рассмотрена в рамках модели с диагональным беспорядком. Найдено изменение концентрации электронов на уровне протекания со временем на разных этапах релаксации, исследованы условия перехода от дисперсионного к нормальному (гауссову) переносу и определена зависимость дисперсионного параметра от температуры. и степени беспорядка.

Введение

Совокупность измерений термостимулированных токов, спектровпоглощения и излучения показывает, что переходные процессы в однокомпонентных органических полупроводниках (поливинилкарбазол, антрацен и др.) часто обусловлены прыжковым механизмом и неплохо описываются моделью диагонального беспорядка [1]. В этой модели случайный разброс темпов переходов связан со случайными флуктуациями энергий локализованных состояний, а изменение темпов переходов за счет флуктуаций расстояний между центрами мало. Диагональный беспорядок приводит к дисперсионному переносу, характеристики которого подробно исследовались численными методами (см. обзор [1]).

В настоящей работе мы рассмотрим прыжковую релаксацию неравновесных электронов в системе с диагональным беспорядком. Пусть локальные центры образуют регулярную решетку с периодом *a*, координационным числом *z* и пусть распределение узлов по энергиям определяется плотностью состояний (ПС) ρ(ε). В рамках данной модели естественно учитывать лишь прыжки между соседними центрами; при этом вероятность перехода между состояниями *n* и *m* имеет вид

$$W_{nm} = W_{00} \exp\left\{-\frac{(\varepsilon_n - \varepsilon_m) \vartheta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)}{kT}\right\},$$

где $W_0 = W_{00} \exp(-2\gamma a)$, W_{00} — предэкспоненциальный множитель, для простоты полагаемый постоянным, γ — обратный радиус локализации состояний, ε_n и ε_m — энергин центров, а $\vartheta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)$ — ступенчатая функция. Рассмотрим случай, когда носители создаются в системе за счет импульсного возбуждения. Релаксация связана с переходами электронов между центрами, приводящими к уменьшению их средней энергии. В отличие от случаев релаксации в условиях проводимости с переменной длиной прыжка [2—5] при больших временах характеристики релаксационных процессов существенно зависят от температуры. В рассматриваемой системе с переходами между ближайшими соседя-