работанном в проблемной лаборатории магнетизма физического факультета МГУ. Результаты измерений приведены в таблице.

Можно заключить, что локальные магнитные моменты в системе  $NiMnSb_{1-x}Sn_x$  зависят прежде всего от локального атомного окружения, а не от положения уровня Ферми.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант JHT-100).

### ЛИТЕРАТУРА

1. De Groot R. A., Engen P. G. van, Engelen P. P. J. van, Buschow K. H. J.//J. Magn. and Magn. Mater. 1990. 86. P. 326.

Поступила в редакцию 27.12.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА, АСТРОНОМИЯ. 1996. № 5

### УДК 621.382

# СЕРИЯ ЛИНИЙ СВОБОДНОГО ЭКСИТОНА В СПЕКТРАХ ПРОПУСКАНИЯ ДИАРСЕНИДА ЦИНКА

В. А. Морозова, Т. В. Семененя, С. Ф. Маренкин, О. Г. Кошелев, М. В. Чукичев (кафедра физики полупроводников)

В диарсениде цинка обнаружена структура, соответствующая состояниям свободного экситона с n=1, 2, 3. Состояние с n=3 наблюдается до температуры 10 К, с n=2 — до 110 К, а с n=1 — до 300 К. Определена энергия связи экситона (17,5 мэВ).

Серии экситонных уровней обычно наблюдаются в относительно широкозонных полупроводниках с  $\varepsilon_g \gg 1.5$  эВ [1]. Для анизотропных полупроводниковых соединений группы, А<sup>11</sup>В<sup>v</sup> такие серии были обнаружены в спектрах оптического пропускания (ОП) и отражения соединения ZnP<sub>2</sub> ( $\epsilon_{g} \gg 1,6$  эВ) [2, 3]. Для более узкозонного полупроводни- $\kappa a - ZnAs_2$  ( $\epsilon_{\sigma} \approx 1$  эВ), кристаллизующегося в моноклинной сингонии, в спектрах отражения при  $\mathbf{E}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}|||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf{c}||\mathbf$ электрической компоненты электромагнитного поля световой волны. с ось кристалла) при 4.2 К также наблюдалась структура, соответствующая состояниям свободного экситона с n=1,2, что позволило оценить энергию связи экситона: G=12 мэВ [3]. В спектрах отражения состояние с *n*=2 было слабо выражено и наблюдалось только при 4,2 К. В спектрах ОП экситонные пики с *n*=1,2 регистрировались лишь при 4.2 К [3], что обусловлено, по-видимому, высоким уровнем примесного поглощения ( $\sim 2$  см<sup>-1</sup>). На более совершенных монокристаллах состояние с n=1 наблюдалось в спектрах ОП (E $\perp$ с) в области 78—300 K [4].

Благодаря успехам, достигнутым в последнее время в технологии выращивания монокристаллов ZnAs<sub>2</sub> [5], уровень их примесного поглощения был снижен до 5 10<sup>-2</sup> см<sup>-1</sup> [4]. Настоящая работа посвящена исследованию спектров ОП таких монокристаллов ZnAs<sub>2</sub> с целью обнаружения серии уровней свободного экситона.

Исследования проводились в области температур 5—300 К в поляризованном свете с использованием монохроматора ИКС-21. Контрольные измерения при 78 и 300 К были проведены на спектрографе IFS—113v (Bruker) со спектральным разрешением не менее 1 см<sup>-1</sup>, Спектры ОП измерялись на образцах различной толщины, которые были вырезаны перпендикулярно главным осям кристалла. Спектры оптического поглощения a(hv) рассчитывались из спектров ОП по известной формуле  $T_{tr} = (1-R)^2 \exp(-ad)/(1-R^2 \exp(-2ad))$ , где  $T_{tr}$ , a, R - коэффициенты пропускания, поглощения и отражения. Величина <math>R определялась из величины  $T_{tr}$ , измеренной в области прозрачности. Экспериментально установлено, что для образцов с толщиной d < 0,07 см из-за анизотропии R величина  $T_{tr}$  при  $E_{\perp}c$  на 6-8% больше, чем при  $E_{\parallel}c$ . Измерение спектров R(hv) для  $E_{\perp}c$  показало, что в области hv = =0,8-1,3 эВ величина R изменяется от 0,38 до 0,4, что согласуется с литературными данными [2].

На рис. 1 представлены спектры ОП образца с d=250 мкм при



температурах 300 К (кривые 1, 2), 78 К (3, 4) и 5 К (5, 6) для поляризации Е||с (1, 3, 5) и Е\_с (2, 4, 6). Видно, что в поляризации Е\_с при 5 К наблюдается серия из трех узких, сходящихся в область больщих hv линий, соответствующих состоянию свободного экситона с n= =1, 2, 3 (кривая 6). При повышении температуры экситонные пики уширяются и смещаются в сторону меньших энергий, при этом энергетическое расстояние между пиками остается неизменным (кривые 2., 4, 6). Линия с n=3 размывается при T=10 К, линия же с n=2 наблюдается до 110 K, a с n=1 — вплоть до комнатной температуры. Энергия связи экситона была определена в рамках водородоподобного приближения с помощью известной формулы  $\varepsilon_n = \varepsilon_\sigma - G/n^2$  (где  $\varepsilon_n$  — энергия экситонных состояний). При использовании экспериментально наблюдаемых значений  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  получено  $G(1, 2) = 16.8 \pm 0.1$  мэВ, а для  $\varepsilon_2$ и  $\varepsilon_3$   $G(2, 3) = 17,5 \pm 0,2$  мэВ. Из-за влияния обменного взаимодействия электрона и дырки на состояние с n=1, величина G(1, 2) может оказаться заниженной [1]. С учетом этого факта согласие между G(1, 2) и G(2, 3) можно считать удовлетворительным. Таким образом, в ZnAs<sub>2</sub> экситонные состояния с n=1, 2, 3 хорошо описываются зависимостью, характерной для трехмерных экситонов Ванье-Мотта с энергией связи  $G=17,5\pm0,2$  мэВ.

Оценка величины G проводилась также в рамках водородоподобной модели по формуле  $G=13,6 \ \mu/mk^2$  (эВ). Здесь  $\mu$  — приведенная масса экситона,  $m^{-1}=m_e^{-1}+m_b^{-1}$ ;  $m_e=0,345m$ ,  $m_h=2,450m$  — эффективные массы электрона и дырки, m — масса свободного электрона, k==15 — диэлектрическая проницаемость [6]. Расчет дает  $G\simeq 18$  мэВ, что хорошо согласуется со значением, определенным выше.

a da ante a da va alta da

87

😳 Из эксперимента следует, что интенсивность оптических переходов из валентной зоны в зону проводимости при Е\_с на один-два порядка меньше, чем у дипольно-разрешенных переходов. Низкая интенсивность поглощения может быть связана либо с запрещенным, либо с частично-разрешенным характером прямого перехода. Но для запрещенных переходов, согласно теории Эллиотта [7], экситонное состояние с n=1 не реализуется. Полагая, что первая линия в серии обусловлена состоянием с n=2, получаем аномально большую величину G=91 мэВ, т. е. первая линия в спектрах ОП соответствует состоянию с n=1, а не n=2. Скорее всего в ZnAs<sub>2</sub> в поляризации **E\_L** имеет место частичноразрешенный переход. Однако вероятность того, что данный переход запрещен, также не исключается. Так, расчеты, проведенные авторами [8], подтвердили возможность экспериментального наблюдения состояния с n=1 для непрямых запрещенных переходов в TIBr и TICI.

Зная энергетическое положение экситонного состояния с n=1 ( $\varepsilon_1$ ) в интервале 5—300 К и G, легко определить величину  $\varepsilon_{g}^{-1}$  и ее температурный коэффициент смещения в. При температурах 300, 78 и 5 К получены соответственно значения є 2, 20,973; 1,046; 1,055 эВ с точностью до  $4 \cdot 10^{-4}$  эВ, и  $\beta^{\perp} = (-3, 3 \pm 0, 1) \cdot 10^{-4}$  эВ/К в области 60—300 К.

Исследование спектров  $\alpha(h_{v})$  в области значений  $h_{v}$ , отстоящих от края фундаментального поглощения на  $\Delta h v \gg 10 G$ , позволяет независимым способом определять величины є [1]. На рис. 2 в координатах  $\alpha^{2/3}(h_V)$  приведены спектры поглощения образца с d=50 мкм для  $E\perp c$ при 300<sup>3</sup> К (кривая 1) и 78 К (кривая 2). Видно, что в области энергий  $h_{v} = 1.08 - 1.20$  эВ (кривая 1) и  $h_{v} = 1.20 - 1.32$  эВ (кривая 2), где вклад экситонных состояний в поглощение пренебрежимо мал, зависимость а<sup>2/3</sup> от hy линейна. Это обстоятельство также может свидетельствовать о запрещенном характере прямых переходов при поглощении в поляризации Е\_с. Экстраполируя линейные участки спектров (пунктирные линии) к нулевому значению α, получаем при 300 и 78 К соответственно значения  $\epsilon_e^{\perp} = 0.973 \pm 0.002$  и  $1.046 \pm 0.002$  эВ. Эти значения практически совпадают со значениями єд<sup>1</sup>, полученными выше из анализа серии линий экситонного поглошения.

В области hv>1,20 эВ для 300 К и hv>1,32 эВ для 78 К (см. рис. 2) наблюдается экспоненциальный рост а при возрастании hy, что указывает на существование в ZnAs2 еще одного прямого перехода, происходящего с участием экситонных состояний, в поляризации Е.с.

Из-за интенсивного поглощения не удается зарегистрировать экситонные пики в спектрах ОП для  $\mathbf{E}$  (см. рис. 1, кривые 1, 3, 5). Температурные же изменения спектров ОП для E || c (кривые 1, 3) указывают на то, что в области 78-300 К в =--3,8 · 10-4 эВ/К.

Авторы благодарны А. И. и Л. И. Белогороховым за возможность проведения контрольных измерений на спектрографе IFS—113v. Работа выполнена благодаря поддержке Международного научного фонда (грант N9M300).

### ЛИТЕРАТУРА

- Сенсян г. п. спектроскопия диамагнитных экситонов. М., 1984.
  Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. По-лупроводниковые соединения группы A<sup>11</sup>B<sup>V</sup>. М., 1978.
  Sobolev V. V., Kozlov A. I//Phys. Stat. Solidi (b). 1984. 126. Р. 59.
  Морозова В. А., Пищиков Д. И., Лосева С. М. и др.//ФТП. 1991. 25, № 9. С. 1664.

- 5. Маренкин С. Ф., Раухман А. М., Пищиков Д. И., Лазарев В. Б.//Изв. АН, Неорганические материалы. 1992. 28, № 9. С. 1813. 6. Угай Я. А., Зюбина Т. А.//Там же. 1966. 2, № 1. С. 9.
- 88

7, E1110 tt R. 1.//Phys. Rev. 1957, 108, P. 1384. 8. Nakahara J., Kobayashi K., Fujii A.//J. Phys. Soc. Japan. 1974, 37, P. 1312.

Поступила в редакцию 28.12.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 5.

УДК 538.245

## ОБ АНОМАЛИЯХ СПОНТАННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ, Восприимчивости парапроцесса и характеристик Технического намагничивания магнетита в области Низкотемпературного превращения

#### К. П. Белов, А. Н. Горяга, Л. А. Скипетрова

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Установлено, что в области инзкотемпературного превращения магнетита ( $T_t = -100 \div 120$  K) спонтанная намагниченность резко уменьшается, а восприимчивость парапроцесса возрастает. Одновременно и характеристики технического намагничивания (коэрцитивная сила и восприимчивость, измеренная в слабом поле) достигают экстремальных значений в данной области. На основании этого делается вывод о том, что инзкоктемпературное превращение в магнетите является особого вида магнитным фазовым переходом.

Магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является ферримагнетиком, принадлежащем к семейству ферритов-шпинелей. Несмотря на огромное число работ, посвященных его исследованию, в том числе с использованием нейтронографии, мёссбауэрографии и ЯМР, магнитные и другие физические свойства этого магнетика остаются до конца не раскрытыми, особенно в области низких температур [1].

В работах [2—5] на основе изучения температурных зависимостей электро- и магнетосопротивления, теплоемкости и других свойств магнетита было установлено низкотемпературное превращение, которое в зависимости от наличия примесей и нарушения стехиометрии образцов (измерения проводились как на синтетических, так и на природных моно- и поликристаллах) наблюдается при разных температурах в интервале 100—120 К.

В работе [6] выдвинута гипотеза, вызвавшая большой интерес, о том, что превращение в магнетите представляет собой особый структурно-электронный фазовый переход. При температуре превращения возникает упорядоченное расположение (чередование) катионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях шпинельной структуры магнетита. При этом упорядочение осуществляется не перемещением катионов, а путем изменения их валентности за счет перескока электронов между катионами Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

Однако по мере накопления экспериментальных фактов, относящихся к этому переходу, модель Вервея [6] стала подвергаться критике [7-9].

В настоящем кратком сообщении мы приводим результаты наших измерений температурных зависимостей удельной спонтанной намагниченности  $\sigma_s$ , восприимчивости парапроцесса  $\chi_p$  и характеристик технического намагничивания: коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренной в поле 20 Э. Измерения проводились на синтетическом поликристаллическом образце. Величины  $\sigma_s$  определялись из изотерм  $\sigma(H)$  методом экстраполяции ветвей намагниченности, соот-