

Магнитопропускание неполяризованного ИК-излучения в фохтовской геометрии в монокристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Ю. П. Сухоруков¹), А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин, Е. И. Патраков, С. В. Наумов, В. А. Федоров⁺,
Т. К. Менщикова⁺

Институт физики металлов УРО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

⁺Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2013 г.

Изучен характер изменения магнитопропускания естественного света в инфракрасном диапазоне спектра в монокристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$. Установлена взаимосвязь изменений магнитооптических свойств и электронной зонной структуры. Показано, что наиболее существенные изменения спектра магнитопропускания и зонной структуры имеют место в диапазоне $0.1 < x < 0.25$.

DOI: 10.7868/S0370274X1318001X

Взаимодействие спиновой и электронной подсистем в магнетиках отчетливо проявляется в зависимостях кинетических коэффициентов от магнитного поля, температуры и других параметров. Одним из эффективных инструментов в исследованиях характера изменений коэффициентов является измерение оптических и магнитооптических свойств, позволяющее выявить особенности электронного и фононного спектров и их зависимости от магнитного состояния вещества. Среди магнитных материалов особое место занимают “классические” ферромагнитные полупроводники – хромхалькогенидные шпинели HgCr_2Se_4 (постоянная решетки $a = 10.753 \text{ \AA}$) и CdCr_2Se_4 ($a = 10.748 \text{ \AA}$ [1]). Это связано с их высокой степенью поляризации спинов электронов [2, 3] и гигантскими магнитооптическими эффектами Фарадея [4–6], Керра [7], магнитного линейного дихроизма [8] и магнитопоглощения (магнитопропускания) неполяризованного (естественного) инфракрасного (ИК) излучения. Если в CdCr_2Se_4 магнитопоглощение обусловлено только сдвигом края фундаментального поглощения под действием магнитного поля [9, 10], то в HgCr_2Se_4 оно может быть связано как со сдвигом края поглощения, так и с взаимодействием света со свободными носителями заряда и спин-зависящим переходом с донорного уровня в p - $d\gamma$ -зону [11]. Следовательно, в твердых растворах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при росте x , т.е. при изовалентном замещении ионов Hg (ионный радиус $r_a = 1.14 \text{ \AA}$ [12]) ионами Cd ($r_a = 1.10 \text{ \AA}$), следует ожидать из-

менения механизмов магнитооптических эффектов. Насколько известно авторам, такого рода исследования до настоящего времени не проводились.

Настоящая работа посвящена выяснению характера изменения магнитопропускания естественного света при замещении ионов Hg в HgCr_2Se_4 ионами Cd и установлению связи наблюдаемых изменений оптических свойств с изменением электронной зонной структуры. Монокристаллы со структурой нормальной шпинели (пространственная группа $Fd3m$) с концентрацией кадмия $x = 0, 0.07, 0.08, 0.15, 0.25, 0.35$ и 1 были выращены методом химических транспортных реакций с использованием CrCl_3 в качестве транспортирующего агента [13]. Абсолютная погрешность состава поверхности образцов x , определенная методом рентгеноспектрального микроанализа Inspect F–EDAX [14], составляет ± 0.01 . Все образцы имели p -тип проводимости. Для сравнения было исследовано магнитопропускание монокристалла $\text{Hg}_{0.95}\text{Cr}_2\text{Se}_{3.75}$ с электронным типом проводимости. Во всех образцах, кроме образцов с $x = 0$ присутствовали вакансии в Se-подрешетке V_{Se} с отклонением от стехиометрии в диапазоне от $\text{Se}_{3.8}$ до $\text{Se}_{3.9}$. Толщина монокристаллов составляла $d \sim 200 \text{ мкм}$.

Спектры поглощения (пропускания) и магнитопропускания (рис. 1 и 2) исследовались в спектральном интервале от 2 до 8 мкм и в температурном интервале от 80 до 290 К, т.к. образцы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ обладали большой величиной коэффициента поглощения (например, для образца с $x = 0.07$ коэффициент поглощения $K \approx 200 \text{ см}^{-1}$, см. вставку к рис. 2), существенно превышающей значения K в специаль-

¹)e-mail: suhorukov@imp.uran.ru

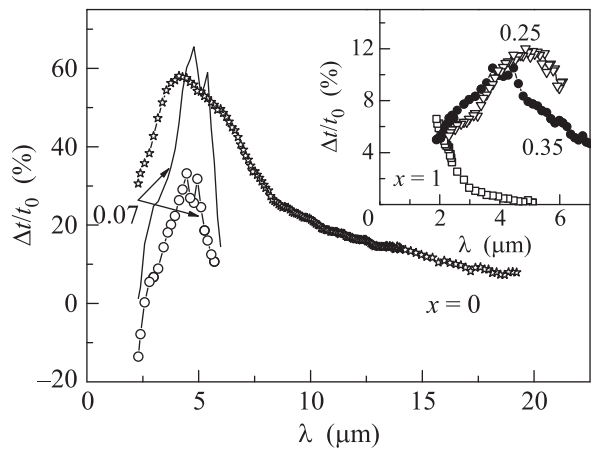


Рис. 1. Спектры магнитопропускания $\Delta t/t_0$ для монокристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) при $T = 80$ К в поле $H = 1.25$ кЭ. Для $x = 0.07$ данные приведены в магнитном поле, параллельном (пунктир) и перпендикулярном (сплошная линия) оси кристалла (110). На вставке – спектры $\Delta t/t_0$ для составов с $x = 0.25, 0.35$ и 1

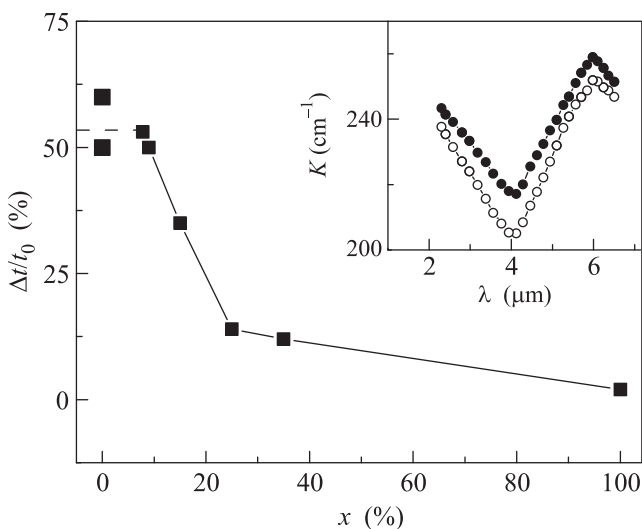


Рис. 2. Зависимость максимальных значений магнитопропускания $\Delta t/t_0$ от концентрации ионов Cd для монокристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ при $T = 80$ К. На вставке – спектр поглощения K для $x = 0.07$ в поле $H = 1.25$ кЭ (открытые символы) и без поля (сплошные символы) при $T = 80$ К

но отожженных монокристаллах, изученных в [6]. Магнитное поле с напряженностью H до 7.5 кЭ было направлено вдоль поверхности образца перпендикулярно падающему свету (фохтовская геометрия). Коэффициент поглощения с учетом коэффициента отражения определялся как $K = (1/d) \ln[(1 - R)^2(1/t)]$. Магнитопропускание вычислялось как от-

носительное изменение пропускания t естественного света при наличии (t_H) и отсутствии (t_0) магнитного поля: $\Delta t/t_0 = (t_H - t_0)/t_0$. На вставке к рис. 2 показано уменьшение поглощения света при приложении поля $H = 1.25$ кЭ в части спектра, включающей коротковолновый край фундаментального поглощения и полосу 4–6 мкм, связанную с переходами между энергетическими уровнями комплекса $V_{\text{Se}}-\text{Cr}^{2+}$ (см. статью [6] и ссылки в ней).

В спектре магнитопропускания HgCr_2Se_4 ($x = 0$ на рис. 1) наблюдается широкая полоса, коротковолновая часть которой обусловлена сдвигом края поглощения, центральная часть – переходами внутри комплекса $V_{\text{Se}}-\text{Cr}^{2+}$, а длинноволновая часть – взаимодействием света со свободными носителями заряда. Замещение ионов Hg ионами Cd приводит, к: (i) сужению спектрального интервала, в котором наблюдается магнитопропускание, (ii) уменьшению величины $\Delta t/t_0$, (iii) изменению формы кривой, (iv) смещению максимума в область коротких длин волн при $x > 0.25$ и его отсутствию при $x = 1$, т.е. в случае CdCr_2Se_4 . Величина эффекта существенно зависит от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей (например, для $x = 0.07$, см. рис. 1).

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость максимальных значений магнитопропускания. При малых уровнях легирования, $x \leq 0.1$, величина $\Delta t/t_0$ практически не меняется и составляет $\sim 60\%$. В интервале $0.1 < x < 0.25$ величина эффекта резко уменьшается до $\sim 15\%$, а затем плавно спадает до $\sim 2\%$ (при длине волны $\lambda = 2.5$ мкм для $x = 1$).

Изменение спектральных характеристик $\Delta t/t_0$ для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ происходит вблизи края поглощения и в среднем ИК-диапазоне. Оно может быть вызвано уменьшением вклада, связанного со свободными носителями заряда, и трансформацией электронной структуры при замещении Hg ионами Cd. Кроме того, механические напряжения, возникающие во время роста кристаллов, также могут меняться при изменении x .

Начнем с рассмотрения роли свободных носителей. Ранее [11] было показано, что в случае кристаллов $p\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$, отожженных в парах Se, присутствует ИК-вклад в магнитопропускание, связанный с изменением поглощения света свободными носителями под действием магнитного поля. В высокоомных $p\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ при $\lambda > 4$ мкм этот вклад отсутствует. Наш отожженный в парах Se кристалл $p\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0$) демонстрирует наличие длинноволнового ИК-вклада в $\Delta t/t_0$ от 6 до 20 мкм (рис. 1). Во всех остальных высокоомных образцах ($0.05 \leq$

$\leq x \leq 1$) с V_{Se} вклад свободных носителей не обнаружен.

Далее, край фундаментального поглощения при $T = 80$ К в случае $HgCr_2Se_4$ наблюдается при $\lambda \approx 3$ мкм ($E_g \approx 0.41$ эВ) [15], а в случае $CdCr_2Se_4$ – при $\lambda \approx 1.05$ мкм ($E_g \approx 1.20$ эВ) [9, 10]. Он связан с переходами из валентной зоны ($4p_{Se}$ -состояния) в зону проводимости ($4s_{Cr} + 5s_{Cd}$ или $6s_{Hg}$) [16]. Теоретически было показано [10, 17], что при переходе от $HgCr_2Se_4$ к $CdCr_2Se_4$ вследствие уменьшения ионного радиуса катиона расстояние Cr–Cr уменьшается, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны E_g . Переходы с $E \sim E_g$ формируют коротковолновую часть в спектре $\Delta t/t_0$ вследствие красного сдвига края поглощения под действием магнитного поля [11]. Из рис. 1 видно, что до $x = 0.25$ коротковолновый край и максимум в спектре $\Delta t/t_0$ практически не меняются. Это указывает на электронную структуру, характерную для $HgCr_2Se_4$. При $x > 0.25$, напротив, происходит смещение максимума и изменение формы кривой $\Delta t/t_0$, что свидетельствует о трансформации электронной структуры и ее приближении к зонной структуре $CdCr_2Se_4$. Согласно данным по фотопроводимости электронная структура и E_g меняются линейно от x [18], а не сложным образом, как в нашем случае (рис. 2). Мы считаем, что подобное различие обусловлено большим интервалом концентраций Cd в [17] ($x \geq 0.25$). Тем не менее нелинейное изменение электронной структуры и E_g с концентрацией катионов имеет место в твердых растворах полупроводников, например в $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [19]. Как и в нашем случае, электронная структура в них практически не меняется до $x = 0.20$. Изменения происходят при $x > 0.20$.

Изменение магнитопротекания при изменении направления магнитного поля относительно кристаллографических осей связано с эллипсоидальностью поверхности постоянной энергии валентной зоны [16]. Детально механизм, связанный с влиянием ориентации вектора намагниченности на направление главных осей эллипсоида и на $\Delta t/t_0$, описан в работе [11].

Таким образом, изменение формы кривой $\Delta t(\lambda)/t_0$ при увеличении содержания Cd обусловлено изменением вклада свободных носителей заряда, увеличением ширины запрещенной зоны и снижением роли комплексов $V_{Se}-Cr^{2+}$. Что касается роли напряжений, возникающих в процессе роста кристаллов, то хотя в литературе и имеются указания на то, что такие напряжения могут изменяться под действием магнитного поля и приводить к деформации электронного спектра и оптических свойств [20],

такой механизм, однако, в исследуемых шпинелях $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ должен слабо проявляться вследствие малой величины магнитоотрицательности (менее $20 \cdot 10^{-6}$ при 4.2 К [21]).

Рассмотрим температурную зависимость $\Delta t/t_0$ (см. рис. 3). Все кривые на рисунке имеют вид, харак-

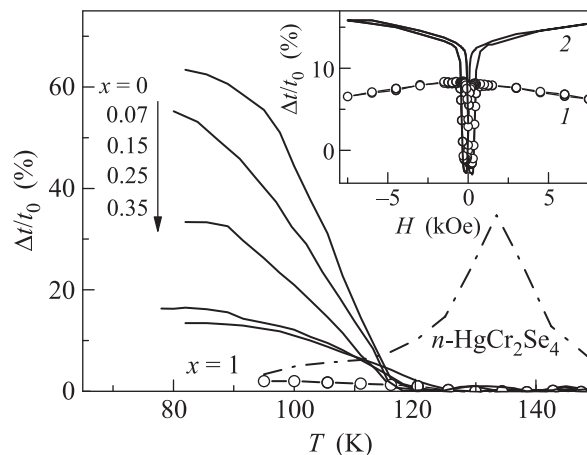


Рис. 3. Температурные зависимости магнитопротекания $\Delta t/t_0$ для монокристаллов $p-Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ($0 \leq x \leq 0.35$) при $H = 1.25$ кЭ и $\lambda = 5$ мкм. Для $x = 1$ $\lambda = 2.5$ мкм (кривая с символами). Для сравнения приведены данные для n -типа шпинели $HgCr_2Se_4$ (штрихпунктир). На вставке – полевые зависимости $\Delta t/t_0$ для кристалла с $x = 0.25$ при $T = 80$ К для $\lambda = 2.5$ мкм (кривая 1) и 5 мкм (кривая 2)

терный для $p-HgCr_2Se_4$ [11], практически выходят на насыщение при $T = 80$ К и подобны соответствующим кривым для намагниченности, которые приведены, например, в [22]. Для сравнения нами приведена кривая $\Delta t(T)/t_0$ для $n-HgCr_2Se_4$. Разница в температурном поведении $\Delta t/t_0$ в образцах шпинелей p - и n -типа объясняется тем, что в $4s_{Cr} + 6s_{Hg}$ -зоне проводимости обменное взаимодействие носителей заряда с локализованными магнитными моментами является намного более сильным, чем в валентной зоне, образованной преимущественно $4p_{Se}$ -состояниями (см. [16]).

Полевые зависимости $\Delta t/t_0$ для $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ были измерены вблизи края фундаментального поглощения (при $\lambda = 2.5$ мкм) и вдали от него ($\lambda = 5$ мкм). Типичные кривые для состава $x = 0.25$ представлены на вставке к рис. 3. Насыщение магнитопротекания имеет место в полях 1 кЭ (при $T = 80$ К). Эффект является четным относительно H независимо от положения в спектре. По мере приближения к краю фундаментального поглощения появляется отрицательный вклад в $\Delta t/t_0$, обусловленный сдвигом края поглощения под действием магнитно-

го поля. В результате наклон кривой $\Delta t(H)/t_0$ для $\lambda = 2.5$ и 5 мкм имеет разный знак. Природа гистерезиса эффекта в настоящий момент не ясна.

Таким образом, в результате исследования магнитопротекания неполяризованного ИК-излучения для монокристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ установлено, что замещение Hg ионами Cd приводит к изменению интенсивности, формы и области существования эффекта. Это связано с уменьшением вклада свободных носителей заряда, увеличением ширины запрещенной зоны и снижением роли комплексов $V_{\text{Se}}-\text{Cr}^{2+}$. Наиболее существенные изменения спектра магнитопротекания и, следовательно, зонной структуры имеют место в диапазоне концентраций $0.1 < x < 0.25$. Показано, что эффект магнитопротекания является четным относительно магнитного поля и зависит от его направления относительно кристаллографических осей. Насыщение магнитопротекания имеет место в магнитных полях ~ 1 кЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 13-02-00007 и программы президиума РАН и УрО РАН “Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры” (проект # 12-П-2-1034).

1. Landolt-Bornstein, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, New Series (ed. by K.-H. Hellwege), Springer, v. 111/4b, 1970.
2. В. В. Осипов, Н. А. Виглин, Радиотехника и электроника **48**(3), 548 (2003).
3. Н. А. Виглин, В. В. Устинов, В. М. Цвелиховская и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 84 (2006).
4. T. N. Lee, T. Coburn, and R. Gluck, Sol. State Commun. **9**(21), 182 (1971).
5. T. J. Coburn, F. Moser, R. K. Ahrenkiel et al., IEEE

- Trans. Magnet. **MAG-7**, 392 (1981).
6. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ **30**(3), 906 (1988).
 7. K. Ohgushi, Y. Okimoto, T. Ogasawara et al., Magnetic, J. Phys. Soc. Jap. **77**(3), 034713 (2008).
 8. Y. P. Sukhorukov, N. N. Loshkareva, and S. N. Tugushev, J. Magn. Magn. Mater. **159**, 342 (1996).
 9. Л. Л. Голик, З. Э. Кунькова, Т. Г. Аминов и др., ФТТ **22**(3), 877 (1980).
 10. G. Harbeke and H. Pinch, Phys. Rev. Lett. **17**(21), 1090 (1966).
 11. М. И. Ауслендер, Е. В. Барсукова, Н. Г. Бебенин и др., ЖЭТФ **95**(1), 247 (1989).
 12. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
 13. Г. Шефер, *Химические транспортные реакции*, М.: Мир, 1964, 194 с.
 14. М. М. Криштал, И. С. Ясников, В. И. Полунин и др., *Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения*, М.: Техносфера, 2009, 208 с.
 15. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ **29**(7), 2231 (1987).
 16. M. I. Auslender and N. G. Bebenin, Sol. State Commun. **69**(7), 761 (1989).
 17. A. N. Yaresko, Phys. Rev. B **77**, 1151106, (2008).
 18. Н. Г. Виноградова, В. Г. Веселаго, В. Е. Махоткин и др., ФТТ **20**(5), 1438 (1978).
 19. А. И. Белогорохов, А. А. Флоренцев, И. А. Белогорохов и др., ФТТ **40**(3), 281 (2006).
 20. N. N. Loshkareva, Yu. P. Sukhorukov, N. G. Bebenin et al., Fiz. Nizk. Temp. **18**(S1), 127 (1992).
 21. К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, И. В. Гордеев и др., *Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели*, М.: Московский университет, 1981, 279 с.
 22. R. Masrour, J. Alloys and Compounds **489**, 441 (2010).