

условие выполняется из-за неэквивалентности подрешеток, так что можно ожидать, что с ростом  $x$  происходит уширение зон из-за изменения магнитного порядка.

Есть еще один источник уширения зон, обычный для неупорядоченных полупроводников, связанный с появлением хвостов плотности состояний  $N(E)$  в запрещенной зоне и постепенным зарастанием псевдощели. Оба этих механизма работают в одну сторону. Модельная схема плотности состояний системы  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  показана на рис. 3. В исходном  $\alpha$ - $\text{MnS}$  потолок валентной зоны образован гибридными  $p-d$ -состояниями, а ближайшая пустая зона — это узкая  $d$ -зона. С ростом  $x$  появляются псевдощель локализованных состояний с порогами подвижности  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_{c_2}$ , причем  $\varepsilon_{c_2}$  движется вниз как вследствие роста беспорядка, так и в результате уширения  $d$ -зоны при изменении магнитного порядка. Из-за роста концентрации электронов с возрастанием  $x$  уровень Ферми  $\varepsilon_F$  движется вверх, пересекая  $\varepsilon_{c_2}$  при  $x=x_c$ .

Таким образом, описываемый концентрационный переход является переходом типа Андерсона, модифицированным двумя факторами: ростом энергии Ферми и дополнительным опусканием порога подвижности за счет изменения магнитного порядка.

### Список литературы

- [1] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
- [2] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 45—49.
- [3] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М., 1979. 344 с.
- [4] Лосева Г. В., Рябинкина Л. И., Овчинников С. Г., Баюков О. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3717—3719.
- [5] Карпенко Б. В., Бердышев А. А. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 10. С. 3026—3028.

Институт физики им. Л. В. Киреевского  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
6 июня 1991 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 11, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 11, 1991

## ЭЛЕКТРОПОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДИМЕРНЫХ КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Б. С. Цукерблат, Б. Д. Гейхман

1. Кластеры смешанной валентности (СВ) содержат ионы металла с незаполненными оболочками в различных степенях окисления. Исследование таких систем началось в связи с проблемой магнетизма некоторых окислов [1, 2]. Квантовомеханическая теория показала [3, 4], что спектр пары ионов  $d^n-d^{n+1}$  может быть представлен в виде серии обменных мультиплетов, расщепленных туннелированием лишнего электрона (рис. 1)

$$\varepsilon_{u(g)}(S) = -J(S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)) \begin{matrix} + \\ (-) \end{matrix} (-1)^{S-1/2} \frac{P(S + \frac{1}{2})}{2S_0 + 1}, \quad (1)$$

где  $J$  — многоэлектронный гайзенберговский обменный параметр;  $S$  — полный спин кластера  $S = S_a + S_b, \dots |S_a - S_b|$ ;  $S_a, S_b$  — спины  $d^n$ - и  $d^{n+1}$ -ионов ( $S_0$  — меньшее значение из  $S_a$  и  $S_b$ );  $P$  — параметр переноса (двойного обмена); индексы  $u$  ( $g$ ) относятся к четности делокализованных состояний. В дальнейшем будет рассматриваться антиферромагнитный

( $J < 0$ ) гайзенберговский обмен. Из (1) видно, что сильный двойной обмен  $P > 6 |J|$  ( $P > 0$ ) приводит к ферромагнитному основному состоянию даже при  $J < 0$ .

2. Поскольку основное состояние определяется конкуренцией между гайзенберговским и двойным обменом, следует ожидать значительных эффектов влияния электрического поля, способствующего локализации лишнего электрона. Рассмотрим трехэлектронную систему  $d^1-d^2$  ( $S_a = 1/2$ ,  $S_b = 1$ ,  $S = 1/2$  и  $3/2$ ). Взаимодействие с электрическим полем  $V_E = -\mathbf{E}\mathbf{d}$  ( $\mathbf{E}$  — внешнее электрическое поле,  $\mathbf{d}$  — дипольный момент) смешивает состояния разной четности, принадлежащие одному полному спину  $s$ . В димерах с осями симметрии  $C_x$  ( $n \geq 3$ ) отличны от нуля только матричные элементы  $d_x$ . Расчеты показали, что эти матричные элементы

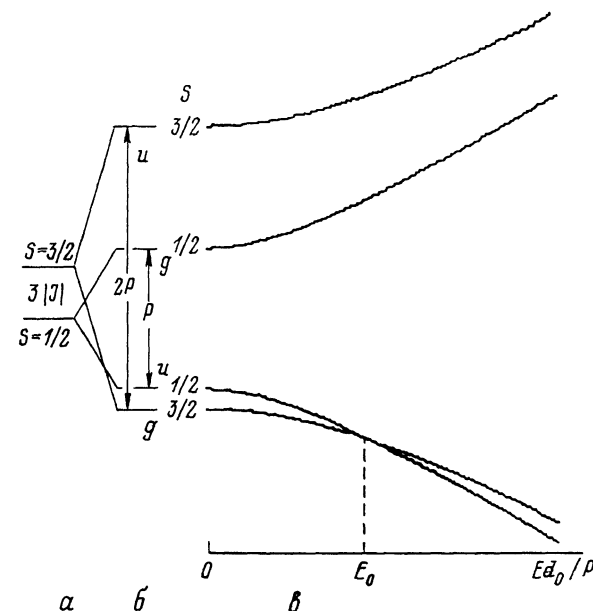


Рис. 1. Схема уровней  $d^1-d^2$  димера смешанной валентности в электрическом поле.  $\alpha$  — мультиплеты с учетом гайзенберговского обмена,  $\beta$  — схема уровней с учетом туннелирования,  $\epsilon$  — уровни в электрическом поле.

$\langle uSM | d_x | gSM \rangle \cong d_0$  не зависят от полного спина  $s$  с точностью до квадратичных поправок по одноэлектронным интегралам перекрытия волновых функций, локализованных на разных центрах. Для рассматриваемой  $d^1-d^2$  системы легко находим уровни энергии в  $\epsilon_{\pm}(S)$  в электрическом поле (рис. 1)

$$\epsilon_{1,2}\left(\frac{3}{2}\right) = \pm V_1, \quad \epsilon_{3,4}\left(\frac{1}{2}\right) = 3J \pm \frac{1}{2} V_2, \quad (2)$$

$$V_1 = \sqrt{P^2 + (Ed_0)^2}, \quad V_2 = \sqrt{P^2 + 4(Ed_0)^2}. \quad (3)$$

3. Из рис. 1 видно, что электрическое поле может привести к изменению основного состояния системы. В рассматриваемом случае основное ферромагнитное состояние ( $S=3/2$ ), сформированное сильным двойным обменом ( $P > 3 |J|$ ), превращается в электрическом поле  $E > E_0$  в антиферромагнитное ( $S=1/2$ ). Физически этот результат связан с подавлением туннелирования электрическим полем и восстановлением антиферромагнитного состояния кластера с локализованными электронами (гайзенберговская схема на рис. 1). Критическое поле  $E_0$  зависит от ключевых параметров системы

$$E_0 = \frac{1}{d_0} \left[ \frac{(P^2 + 12J^2)^2}{64J^2} - P^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

и определяет условие спинового кроссовера:  $-P < 6J < 0$ .

4. Среднее значение магнитного момента выражается соотношением

$$\bar{\mu}^2 = g^2 \beta^2 \frac{10 \operatorname{ch} \left( \frac{V_1}{kT} \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{V_2}{2kT} \right) \exp \left( -\frac{3J}{kT} \right)}{2 \operatorname{ch} \left( \frac{V_1}{kT} \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{V_2}{2kT} \right) \exp \left( -\frac{3J}{kT} \right)}. \quad (5)$$

В слабых полях низкотемпературный предел  $\bar{\mu}(T=0) = 3.93$  м. Б., что соответствует ферромагнитному основному состоянию. При сильных полях ферромагнетизм подавлен и  $\bar{\mu}(T=0) = 1.73$  м. Б. С увеличением температуры все кривые  $\bar{\mu}(T)$  стремятся к промежуточному значению

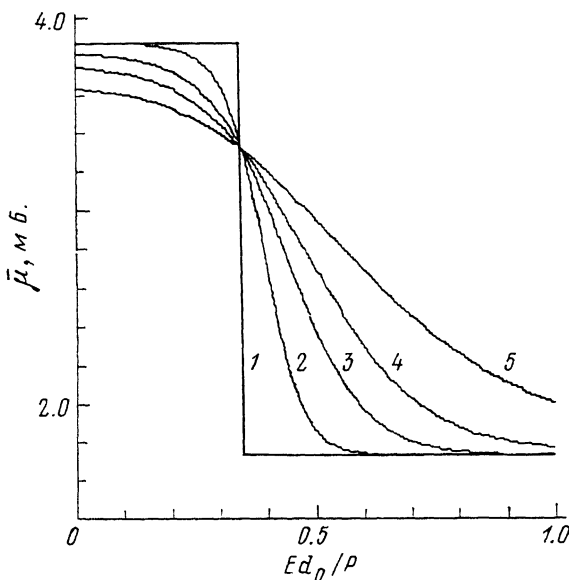


Рис. 2. Зависимость магнитного момента кластера от электрического поля для определенных значений температуры.

$kT/P$ : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.02, 4 — 0.03, 5 — 0.05.

$\bar{\mu} = \sqrt{11}$  м. Б. Сильная связь кластера СВ с электрическим полем приводит к уникальной возможности управления его магнитным моментом электрическим полем, близким к критическому.

На рис. 2 представлена зависимость магнитного момента от электрического поля, иллюстрирующая переход между двумя парамагнитными состояниями системы под действием электрического поля. Эффект наиболее выразителен при низких температурах, когда заселено только основное состояние.

5. Для среднего значения дипольного момента получается следующее выражение:

$$\bar{d} = 2Ed_0^2 \frac{V_1^{-1} \operatorname{sh} \left( \frac{V_1}{kT} \right) + V_2^{-1} \operatorname{sh} \left( \frac{V_2}{2kT} \right) \exp \left( -\frac{3J}{kT} \right)}{\operatorname{ch} \left( \frac{V_1}{kT} \right) + \frac{1}{2} \operatorname{ch} \left( \frac{V_2}{2kT} \right) \exp \left( -\frac{3J}{kT} \right)}. \quad (6)$$

При  $Ed \sim P$  происходит локализация и  $d \sim d_0$ , причем при повышении температуры  $d$  падает. Для состояния с  $S=3/2$  туннельный параметр ( $2P$ ) вдвое больше, чем для состояния с  $S=1/2$  ( $P$ ); поэтому условия для локализации для состояния  $S=3/2$  являются более жесткими. Это приводит к низкотемпературному скачку дипольного момента в области  $E_0$ .

- [1] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403.  
 [2] Anderson P. W., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 675.  
 [3] Tsukerblat B. S., Belinskii M. I., Fainzil'berg V. E., Soviet Scientific reviews. Chemistry reviews. V. 9. Magnetochemistry and Spectroscopy of Exchange Clusters of Transition Metals / Ed. M. E. Volpin. Overseas Sci. Publ. N. Y., 1978. P. 337—481.  
 [4] Belinskii M. I., Gamurar V. Ya., Tsukerblat B. S. // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 135b. P. 189.

Институт химии АН МССР  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
7 июня 1991 г.

УДК 621.315.592

© Физика твердого тела, том 33, № 11, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 11, 1991

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРУСТИТА

Ю. П. Гололобов, С. А. Шило, И. А. Юрченко

Пьезоэлектрик—полупроводник прустит ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) при комнатной температуре принадлежит к кристаллам тригональной симметрии (точечная группа  $C_{3v}^6$ ). В  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  переходу в сегнетофазу ( $T=28$  К) с реориентируемым вектором поляризации, лежащим в плоскости  $XU$ , предшествует образование несоразмерной структуры при  $T_i=60$  К [1, 2]. Оптические, фотоэлектрические свойства прустита достаточно хорошо изучены при различных температурах [3–6]. Тем не менее до настоящего времени в литературе отсутствовали данные о его люминесцентных свойствах.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел. В качестве объекта исследования использовался ориентированный монокристалл  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  с размерами  $5.8 \times 4.5 \times 4.6$  мм. Оси были выбраны обычным для кристаллов тригональной симметрии образом:  $Z$  параллельна оптической оси  $C$ ,  $Y \perp Z$  и лежит в плоскости симметрии  $m$ , а  $X \perp m$ . В качестве источника возбуждения использовался лазер ЛЖИ-504, генерирующий свет длиной волны 510 нм (мощность в импульсе не превышала 50 Вт), спектры излучения регистрировались и обрабатывались с помощью многоканального анализатора NTA-1024. Детально используемая установка описана в [7]. Измерения выполнялись в режиме счета фотонов, что обеспечивало максимальное отношение сигнал/шум при малых интенсивностях световых потоков. Все спектры излучения получены в режиме нагрева с точностью стабилизации температуры  $\pm 0.1$  К.

Нами обнаружено, что при  $T=7$  К фотолюминесценция (ФЛ) возникает при облучении светом любого из трех основных кристаллографических срезов прустита независимо от поляризации света, вместе с тем наблюдается существенная анизотропия спектров излучения. Так, в случае  $y$ -среза кристалла ( $E \perp C$ ,  $E$  — вектор электрического поля световой волны) спектр ФЛ состоит из двух полос, максимумы которых приходятся соответственно на длины волн 583 и 595 нм (рис. 1, а), при  $T=25$  К вместо двух полос наблюдается только одна с  $\lambda_{\text{max}}=585$  нм, но при  $T=29$  К вновь различимы две полосы — прежняя с  $\lambda_{\text{max}}=585$  нм и новая с  $\lambda_{\text{max}}=578$  нм (рис. 1, в).

По-иному трансформируется с изменением температуры спектр ФЛ для пироактивного  $z$ -среза ( $E \perp C$ ). При  $T=7$  К он обладает заметной тонкой структурой (рис. 1, б), однако уже при  $T=14$  К в спектре достаточно отчетливо выражены только две полосы с максимумами при 582 и 590 нм. При дальнейшем повышении температуры первая полоса расщепляется на две, максимумы которых приходятся на  $\lambda_1=578$  и  $\lambda_2=585$  нм, и при  $T=26$  К спектр состоит уже из трех полос (рис. 1, д).