

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $MnIn_2Te_4$ и $MnGa_2Te_4$

Марцинкевичюс С., Амбразявичюс Г., Бекимбетов Р. Н.,  
Медведкин Г. А.

Представлены экспериментальные результаты по краевому поглощению и отражению соединений  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$ . Установлено, что форма края поглощения этих кристаллов является экспоненциальной, а значения прямого энергетического зазора равны 1.60 и 1.80 эВ при 300 К для  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  соответственно. Обсуждаются влияние магнитных взаимодействий на температурную зависимость ширины запрещенной зоны, а также общие свойства спектров отражения и других оптических функций.

$MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  принадлежат к семейству соединений  $M-III_2-VI_4$ , где  $M = Mn, Fe, III = Al, Ga, In, VI = S, Se, Te$ . Несмотря на возросший в последнее время интерес к полупроводникам, содержащим элементы с незаполненными  $d$ -оболочками, физические свойства  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  изучались лишь в нескольких работах [1-4]. В [1] установлено, что эти соединения в интервале температур  $1.3-300$  К являются парамагнетиками. Работа [2] посвящена изучению фотоэлектрических свойств диодов Шоттки на основе  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$ . Оптические константы данных кристаллов исследовались в [3]. В монокристаллах  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  обнаружен линейный дихроизм [4]. Однако оптические свойства этих материалов в широком температурном и спектральном диапазонах не исследованы.

В настоящей работе приведены результаты исследований края поглощения  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$ , а также оптических свойств данных кристаллов в глубине полосы поглощения. Особое внимание уделено поиску проявления магнитных взаимодействий в оптических спектрах.

Измерения проводились на кристаллах  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$   $p$ -типа проводимости, полученных методом направленной кристаллизации стехиометрического расплава. Поглощение измерялось на образцах толщиной  $0.1-2.0$  мм в интервале температур  $5-293$  К с помощью спектрального комплекса КСВУ-23. Точность определения температуры составляла  $\pm 2$  К. Отражение изучалось от травленных метанолом с Br поверхностей на монохроматорах SPM-2, BMP-2 в области  $0.5-12$  эВ при  $293$  К.

Край поглощения  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  представлен на рис. 1. Для обоих соединений край является экспоненциальным, а наклон кривых практически не меняется с температурой. Такое поведение  $K(E)$  соединений  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  указывает на то, что размытие края поглощения обусловлено не фононами, а вакансиями решетки или примесями [5]. Подобный характер края поглощения наблюдался в немагнитных полупроводниках  $II-III_2-VI_4$  ( $II = Zn, Cd$ ) и объяснялся значительной дефектностью, связанной с особенностями строения этих соединений [6].  $MnIn_2Te_4$  имеет общую с большинством кристаллов  $II-III_2-VI_4$  структуру дефектного халькоширита [7], а  $MnGa_2Te_4$  — близкую к ней псевдотетрагональную структуру [1, 3, 8]. Это позволяет предполагать, что в  $MnIn_2Te_4$  и  $MnGa_2Te_4$  также имеются дефекты, оказывающие заметное влияние на край поглощения.

В [2] указывалось, что  $MnIn_2Te_4$  является прямозонным полупроводником, а  $MnGa_2Te_4$  — непрямозонным. Из рис. 1 видно, что по своему характеру край поглощения этих соединений различается только величиной наклона

$S = d(\ln K)/dE$ , равной 27 эВ $^{-1}$  для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и 15 эВ $^{-1}$  для MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Фоновая структура непрямого края MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, возможно, из-за хвостов плотности состояний, связанных с высокой концентрацией собственных точечных дефектов, даже при низких температурах не проявляется. Не исключено, однако, что MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> — прямозонное соединение. Для окончательного выяснения характера края поглощения данных кристаллов необходимы дальнейшие исследования на более совершенных и тонких образцах.

Температурный сдвиг края поглощения (рис. 2) исследованных кристаллов является линейным с коэффициентами  $-6.4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и  $-5.0 \times$

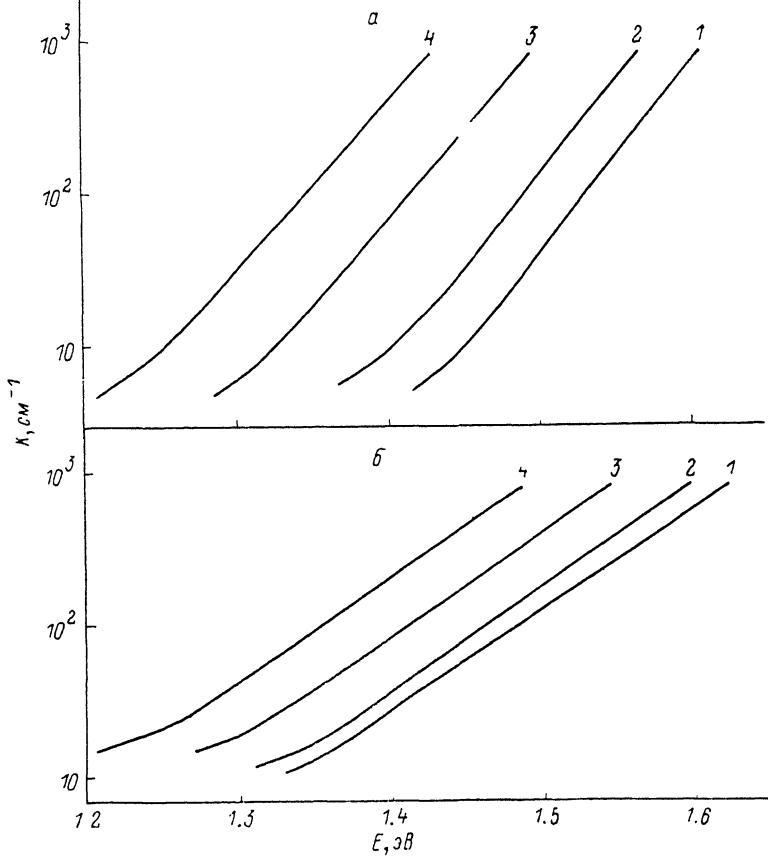


Рис. 1. Спектры поглощения MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (а) и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (б).

$T, K: 1 - 5, 2 - 77, 3 - 183, 4 - 293.$

$\times 10^{-4}$  эВ/К для MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Наклон спектров  $S$  с температурой не меняется, что характерно для сильно легированных полупроводников, например GaAs [9]. Поэтому сдвиг края поглощения может быть рассмотрен как температурное изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Величина  $dE_g/dT$  для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> соответствует значению, установленному из спектров фотопроводимости [2, 3].

Примечательной особенностью рис. 2 является отсутствие характерного для немагнитных полупроводников уменьшения величины  $dE_g/dT$  при температурах ниже 100 К. Для MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> некоторое изменение коэффициента  $dE_g/dT$  происходит ниже 40 К, а для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>  $dE_g/dT$  остается постоянным во всем изученном температурном интервале. Подобный «синий сдвиг» наблюдался в полумагнитных полупроводниках типа Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te при  $x > 0.2$  [10, 11] и был объяснен [11, 12] обменным взаимодействием между зонными электронами и магнитными флуктуациями  $d$ -электронов ионов Mn<sup>2+</sup>. Этот механизм, видимо, обусловливает температурную зависимость  $dE_g/dT$  и в MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>.

Спектры отражения кристаллов MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> представлены на рис. 3. Энергии особенностей спектров, проявляющихся в виде уступов или

Энергия особенностей спектров отражения  
MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>

Соединение	Энергия, эВ	Соединение	Энергия, эВ
MnIn <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	1.60 2.18 2.35 2.60 3.00 3.24 3.90 5.3 6.4 7.1 10.3	MnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	1.80 2.40 3.96 4.26 4.90 5.8 6.6 7.6 9.7 10.6 11.4

пиков, приведены в таблице. Зонная структура MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> не вычислена, поэтому детальная интерпретация спектров отражения затруднена. Рассмотрим общие свойства спектров отражения, а также оптических функций  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_0$  и  $n_{\text{эфф}}$ , рассчитанных с помощью анализа Крамерса—Кронига по методике, описанной в [13].

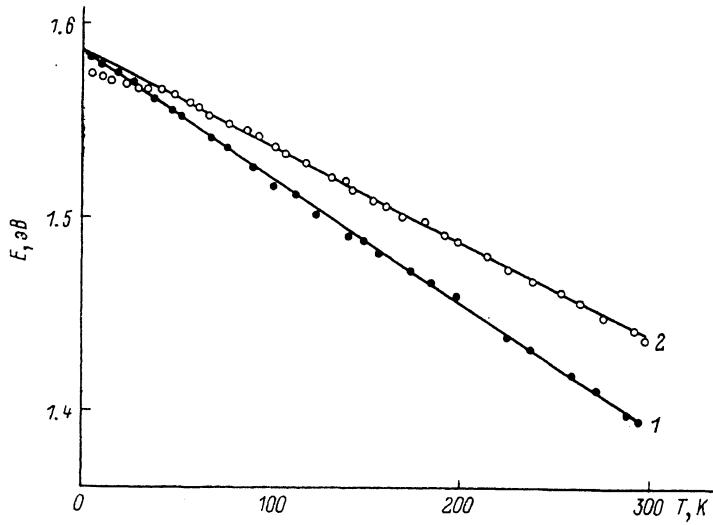


Рис. 2. Температурный сдвиг края поглощения MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (1) и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (2) при  $K=400 \text{ см}^{-1}$ .

Форма спектров отражения является близкой для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> с абсолютным максимумом при 3.9 и 4.1 эВ соответственно. Другие главные особенности спектров также близки по энергии (2.6, 5.3, 6.4 эВ для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и 2.4, 5.8, 6.6 эВ для MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>). Это может быть следствием того, что зонная структура кристаллов обоих соединений имеет сходное строение.

Самые низкоэнергетические особенности спектров отражения проявляются при 1.60 и 1.80 эВ для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Экстраполяция кривых поглощения до этих значений энергии дает величину коэффициента поглощения  $K=(7\div8)\cdot10^4 \text{ см}^{-1}$ , что по порядку величины согласуется со значениями  $K$  в области прямых краевых переходов для других полупроводников. Это позволяет предполагать, что данные особенности отражения обусловлены прямыми краевыми переходами в этих соединениях. Следовательно, энергии 1.60 и 1.80 эВ могут быть приняты за значения прямого энергетического зазора в MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> соответственно.

В спектрах оптических функций  $k$  и  $\epsilon_2$  в основном проявляются те же особенности, что и в отражении. Максимальное поглощение происходит в интер-

вале 4–7 эВ. Эта полоса определяет эффективную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_0$  эф, которая для обоих соединений при энергиях, больших 7 эВ, стремится к насыщению. Длинноволновые значения показателя преломления  $n$ , вычисленные из  $\epsilon_0$  эф, согласно  $\epsilon_0$  эф =  $n^2 - 1$ , для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> равны 3.0 и 2.9 соответственно.

Спектры эффективного числа электронов на атом  $n_{\text{эфф}}$  в исследованной спектральной области не насыщаются и при 12 эВ достигают значений 4.3 для MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и 4.4 для MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Эти значения больше  $n_{\text{эфф}}$  в изоструктурном немаг-

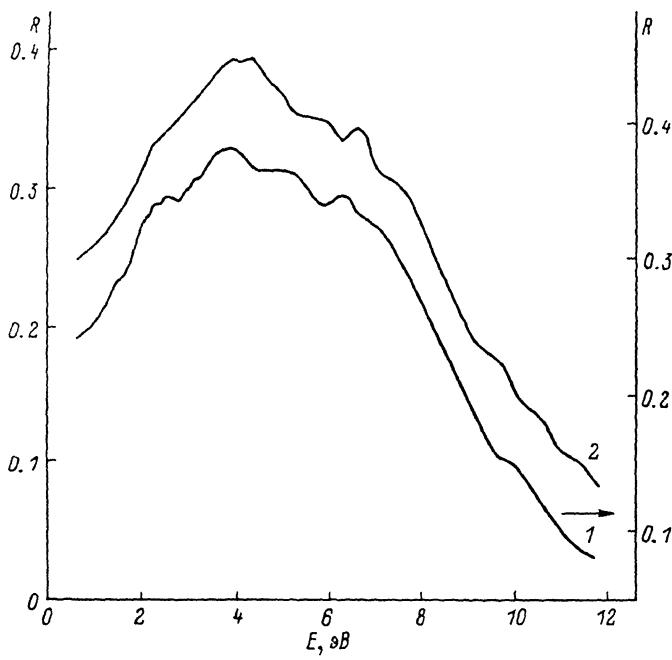


Рис. 3. Спектры отражения MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (1) и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (2) при 293 К.

нитном соединении CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, в котором при 12 эВ  $n_{\text{эфф}} = 3.4$  [14]. Разницу между значениями  $n_{\text{эфф}}$  MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> можно объяснить участием  $d$ -электронов ионов Mn<sup>2+</sup> в оптическом поглощении.

Резюмируя, можно заключить, что край поглощения MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> является экспоненциальным, что определяется дефектностью соединений. Особенности температурной зависимости коэффициента  $dE_g/dT$  интерпретированы как проявление магнитных взаимодействий в данных кристаллах. Общий характер оптических спектров в глубине полосы собственного поглощения свидетельствует о близости зонной структуры и вкладе  $d$ -электронов ионов Mn<sup>2+</sup> в спектроскопические свойства MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>.

Авторы благодарят В. Д. Прочухана за предоставление кристаллов, а также Г. Бабонаса и Ю. В. Рудя за обсуждение результатов работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Kasper H. M., Buchner E. — AIP Conf. Proc., 1973, N 18, pt 2, p. 748.
- [2] Бекимбетов Р. Н., Рудь Ю. В., Таиров М. А. — ФТП, 1987, т. 21, в. 6, с. 1051–1053.
- [3] Bekimbetov R. N., Vaipolin A. A., Konstantinova N. N., Kradinova L. V., Medvedkin G. A., Prochukhan V. D., Rud Yu. V., Tairov M. A. — Cryst. Res. Techn., 1987, v. 22, N 12, p. K238–K240.
- [4] Бекимбетов Р. Н., Медведкин Г. А., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Таиров М. А. — Письма ЖТФ, 1987, т. 13, в. 17, с. 1040–1043.
- [5] Kurik M. V. — Phys. St. Sol. (a), 1971, v. 8, N 1, p. 9–45.
- [6] Георгиани А. Н., Радауцан С. И., Тиггинян И. М. — ФТП, 1985, т. 19, в. 2, с. 193–212.
- [7] Range K. J., Hubner H. J. — Z. Naturforsch., 1975, v. 30B, N 3-4, p. 145–148.
- [8] Range K. J., Hubner H. J. — Z. Naturforsch., 1976, v. 31B, N 6, p. 886–887.

- [9] Refield D., Afromowitz M. A. — Appl. Phys. Lett., 1967, v. 11, N 4, p. 138—140.  
[10] Abreau R. A., Giriati W., Vecchi M. P. — Phys. Lett., 1981, v. 85A, N 6-7, p. 399—401.  
[11] Diouri J., Lascaray J. P., El Amrani M. — Phys. Rev. B, 1985, v. 31, N 12, p. 7995—7999.  
[12] Gaj J. A., Golnik A. — Acta Phys. Polon., 1987, v. A71, N 2, p. 197—203.  
[13] Каваляускас Ю. Ф., Кривайтэ Г. З., Шилейка А. Ю. — Лит. физ. сб., 1975, т. 15, № 4, с. 605—616.  
[14] Trykozko R., Huffman D. — J. Appl. Phys., 1981, v. 52, N 9, p. 5283—5285.

Институт физики полупроводников  
АН ЛитССР  
Вильнюс

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 11.01.1988  
Принята к печати 11.04.1988