

Температурное поведение края фундаментального поглощения света в квазидвумерном кристалле MnPS_3

В.Г. Пирятинская, И.С. Качур, В.В. Славин, А.В. Еременко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: piryatinskaya@ilt.kharkov.ua*

Ю.М. Высочанский

Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, г. Ужгород, 88000, Украина

Статья поступила в редакцию 9 июня 2012 г.

Проведены измерения спектров поглощения света в слоистом полупроводнике MnPS_3 в диапазоне температур 12–160 К, охватывающем температуру магнитного упорядочения. Показано, что коэффициент межзонного поглощения света хорошо описывается в рамках модели для прямых разрешенных переходов в трехмерных соединениях, а увеличение температуры приводит к эффективному уменьшению ширины запрещенной зоны. Предложена теоретическая модель, описывающая оптические переходы в кристалле MnPS_3 . Сравнение экспериментальных и теоретических данных свидетельствует об адекватности выбранной модели.

Проведено вимірювання спектрів поглинання світла в шаруватому напівпровіднику MnPS_3 в діапазоні температур 12–160 К, що охоплює температуру магнітного впорядкування. Показано, що коефіцієнт міжзонного поглинання світла добре описується в рамках моделі для прямих дозволених переходів в тривимірних сполуках, а збільшення температури приводить до ефективного зменшення ширини забороненої зони. Запропоновано теоретичну модель, що описує оптичні переходи в кристалі MnPS_3 . Порівняння експериментальних і теоретичних даних свідчить про адекватність вибраної моделі.

PACS: **78.40.–q** Спектры поглощения и отражения; видимые и ультрафиолетовые;
78.40.Fy Полупроводники;
75.50.Ee Антиферромагнетики.

Ключевые слова: спектр поглощения света, слоистые полупроводники, коэффициент межзонного поглощения света.

Введение

MnPS_3 принадлежит к семейству кристаллов MPX_3 (M — переходной металл, X = S или Se), которые впервые синтезированы в 70-х гг. [1,2]. Эти соединения обладают выраженными квазидвумерными свойствами с точки зрения кристаллической структуры. Слоистая структура со слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием между слоями дает возможность интеркалировать эти кристаллы различными ионами, в частности ионами лития, что открывает перспективу создания литиевых батарей большой емкости [3,4].

Академический интерес к исследованию MnPS_3 обусловлен тем, что это соединение переходит в анти-

ферромагнитное состояние при охлаждении ниже $T_N = 78$ К [5,6] и представляет собой квазидвумерную магнитную систему с необычным (в виде сот) расположением магнитных ионов в слое. Кристалл также обладает полупроводниковыми свойствами, о чем свидетельствуют исследования электропроводности и фотопроводности [7].

Кристаллическая структура MnPS_3 моноклинная; пространственная группа симметрии $C2/m$; параметры элементарной ячейки при комнатной температуре: $a = 6,077$ Å; $b = 10,524$ Å; $c = 6,796$ Å; $\beta = 107,35^\circ$ [8].

Спектры оптического поглощения MnPS_3 исследованы в широком интервале температур [9]. В видимой области спектра при $T = 10$ К наблюдались три полосы

поглощения, соответствующие электронным переходам в $3d$ -оболочке Mn^{2+} (конфигурация $3d^5$). В области оптического перехода ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$ обнаружена тонкая экситон-магнонная структура спектра [10], подобная той, что наблюдается в антиферромагнитных диэлектриках (см., например, [11]). В отличие от спектров антиферромагнитных диэлектриков, в спектре $MnPS_3$ край фундаментального поглощения света расположен в видимой области спектра ($E_{gap} = 2,96$ эВ при 10 К [9]). Это дает основание отнести данный кристалл к широкозонным полупроводникам. Природа края поглощения связывается с оптическими переходами с переносом заряда из валентной зоны, образованной $3p_x p_y$ электронами серы, в локализованное основное состояние Mn^{2+} [9].

В настоящей работе исследованы форма края фундаментального поглощения и его поведение в диапазоне температур, охватывающем температуру магнитного упорядочения.

Методика эксперимента

Монокристаллы $MnPS_3$ выращивали из газовой фазы методом сублимации. В качестве исходных веществ использованы элементарные компоненты Mn, P и S высокой чистоты. Процесс проводился в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах горячей зоны 650 °С и холодной 550 °С.

Методика измерений подробно описана в предыдущей статье [10]. Отметим только, что в отличие от работы [10], в которой использовались монокристаллы толщиной 80 – 150 мкм, для исследования края фундаментального поглощения потребовались более тонкие образцы. Их приготавливали методом отрыва тонкой пластинки от монокристалла с помощью клейкой ленты, подобно получению тонких слоев углерода [12]. Образец, на котором проводились измерения в данной работе, имел толщину $\sim 0,6$ мкм (толщина определена из сравнения оптической плотности на частоте 24000 cm^{-1} с образцом известной толщины — 10 мкм).

Исследования спектров проводились в неполяризованном свете с направлением волнового вектора перпендикулярно плоскости слоев ($\mathbf{k} \perp ab$).

Коэффициент поглощения света вычислялся на основе измерений коэффициентов пропускания и отражения (см., например, [13]). Наши измерения спектра отражения показали, что коэффициент отражения практически постоянный в исследуемом спектральном диапазоне (22000 – 28000 cm^{-1}). Абсолютное значение коэффициента отражения ($0,25$) определено путем сравнения измеренного нами спектра отражения с данными, приведенными в работе [14], в районе частоты 32000 cm^{-1} .

Результаты и обсуждение

На рис. 1(а) представлена серия спектральных зависимостей коэффициента поглощения света $MnPS_3$ при различных значениях температуры в диапазоне 10 – 150 К. Край интенсивного поглощения света при низких температурах начинается в области энергий $E > 23000$ cm^{-1} ; при повышении температуры положение края смещается в область более низких энергий.

Зависимость коэффициента поглощения от энергии имеет вид корневой зависимости (см. рис. 1(а)), что характерно для прямых разрешенных переходов в трехмерных полупроводниках.

Как показано в [7,9], интенсивное поглощение света в видимой области спектра в $MnPS_3$ обусловлено оптическими переходами с переносом заряда из валентной зоны $3p_x p_y$ в слабодиспергирующее состояние $Mn^{2+} - {}^6A_{1g}$. Такие переходы действительно являются разрешенными.

В трехмерных полупроводниках для прямых разрешенных переходов коэффициент межзонного поглощения света (КМПС) имеет вид [15]

$$K(E) = \frac{A}{E} \sqrt{E - E_g} \theta(E - E_g), \quad (1)$$

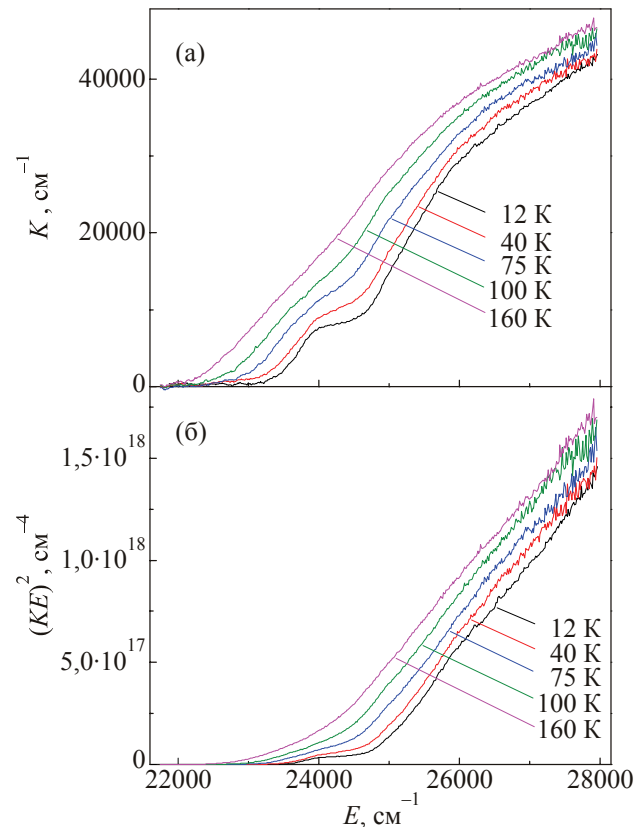


Рис. 1. (а) Спектры поглощения света $MnPS_3$ в области фундаментального края при различных температурах; (б) то же в координатах $F(E) = (K(E)E)^2$.

где A — константа, зависящая от микроскопических свойств материала, E_g — ширина запрещенной зоны, E — энергия фотона, $\theta(x)$ — функция Хэвисайда. Из формулы (1) видно, что экспериментальные результаты удобно анализировать, перестроив их в переменных $F(E) = (K(E)E)^2$. В этом случае трехмерному поведению КМПС будет соответствовать линейная зависимость $F(E)$. На рис. 1(б) представлены экспериментальные результаты в указанных выше переменных для различных температур. Для каждой кривой наблюдается хорошо выраженный линейный ход при энергиях больших E_g .

Таким образом, зависимость КМПС от энергии в MnPS₃ хорошо описывается в рамках трехмерной модели (для двумерной модели характерна линейная зависимость КМПС от энергии [16]). Возможно, это связано с тем, что в квазидвумерных кристаллах дисперсия по одному из направлений мала, но отлична от нуля. В результате при малых значениях квазиимпульса \mathbf{k} зоны можно рассматривать как параболические. Это означает, что при небольших значениях коэффициента поглощения применима формула (1), а отклонение от нее, связанное с квазидвумерностью кристалла, может проявляться с ростом коэффициента поглощения. Отметим, что аналогичный (трехмерный) характер спектральной зависимости края поглощения наблюдался и в слоистом кристалле CuInP₂S₆ [17].

В области частот $E < E_g$ (так называемый «хвост» межзонного поглощения света) оптические переходы возможны как за счет фононов, так и примесей и дефектов, если спектр состояний последних находится в запрещенной зоне [18–22]. С повышением температуры вклад первого процесса растет, что приводит к экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения света (так называемое правило Урбаха) [23–25]. В низкотемпературной же области вклад переходов, обусловленных примесями и дефектами, может оказаться доминирующим. В этом случае температура влияет лишь на эффективное значение щели E_g , а сама форма «хвоста» межзонного поглощения света почти не зависит от температуры и может быть вычислена при помощи метода, предложенного в работах [18–20]. Как показано в этих работах, плотность состояний в запрещенной области можно записать в виде

$$g(\epsilon) = g_0 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^2 \exp \left(-\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \right), \quad (2)$$

где g_0 — константа, а ϵ_0 — характерная энергия дефектов в кристалле. Заменяя E в (1) на $E + \epsilon$ и интегрируя по ϵ с плотностью состояний (2), получаем выражение для коэффициента межзонного поглощения света, которое справедливо как при $E \geq E_g$, так и при $E < E_g$:

$$K(E) = \frac{A}{E} \int_0^\infty \sqrt{E - E_g + \epsilon} \theta(E - E_g + \epsilon) \epsilon^2 \exp \left(-\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \right) d\epsilon. \quad (3)$$

Учитывая, что частота электронных переходов на несколько порядков выше характерных частот фононов, можно в адиабатическом приближении получить зависимость энергетической щели E_g от температуры [26]:

$$E_g(T) = E_g^0 - B \left(\exp \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-1}. \quad (4)$$

Здесь E_g^0 — величина энергетической щели при нуле температур, ω_0 — частота фонона, дающего основной вклад в изменение $E_g(T)$, B — параметр Фэна, зависящий от величины электрон-фононного взаимодействия в кристалле [26,27].

На основе анализа полученных результатов построена зависимость $E_g(T)$ (см. рис. 2). Аппроксимация этих данных формулой (4) позволила определить энергию фонона, дающего основной вклад в изменение щели. Эта энергия оказалась приблизительно равной 50 см^{-1} . Согласно расчетам [28], такие энергии характерны для акустических фононов на границе зоны Бриллюэна в MnPS₃.

Тепловое расширение кристалла также приводит к изменению $E_g(T)$, однако, как показано в [26], вклад этого процесса обычно невелик и в первом приближении им можно пренебречь. Это подтверждается сравнением наших результатов с данными по тепловому расширению кристалла MnPS₃ вдоль оси c в температурном интервале 5–150 К, полученными методом рентгеновской дифракции [29]. Как показано в данной работе, параметр c испытывает заметный скачок вблизи температуры магнитного упорядочения ($T_N = 78 \text{ К}$). В то же время на температурной зависимости E_g вблизи T_N наблюдается слабо выраженная особенность, ко-

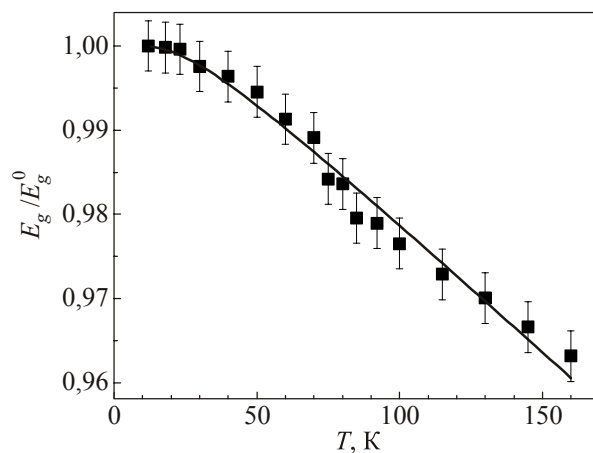


Рис. 2. Зависимость относительного изменения энергетической щели E_g от температуры. Сплошная линия соответствует аппроксимации по формуле (4).

торая укладывается в пределы экспериментального разброса точек. Сопоставляя эти результаты, приходим к выводу об очень слабом влиянии теплового расширения на температурные изменения энергетической щели E_g . Зависимость $E_g(T)$ в основном определяется электрон-фононным взаимодействием.

Аппроксимация наиболее низкотемпературного спектра поглощения ($T = 12$ К) теоретической зависимостью (3) дает наилучший результат при $\epsilon_0 = 21$ см⁻¹. Важно заметить, что ϵ_0 — единственный подгоночный параметр. Кроме того, ϵ_0 зависит только от свойств конкретного образца и не зависит от температуры. Поэтому вся серия спектров поглощения аппроксимировалась функцией (3) с единым значением ϵ_0 . Остальные два параметра (A и E_g) находятся непосредственно из графика $(K(E)E)^2$.

На низкотемпературных спектрах поглощения вблизи низкочастотного края полосы фундаментального поглощения видна ярко выраженная особенность с максимумом около 24000 см⁻¹ (рис. 1(a)). Можно предположить, что данная полоса поглощения обусловлена электронным $d-d$ -переходом в Mn^{2+} . Согласно расчетам [30], основанным на данных о трех нижайших $d-d$ -переходах в видимой области при 120 К, положение четвертого перехода ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$ — 24100 см⁻¹, что весьма близко к положению наблюдаемой нами полосы. Анализируя разностный спектр, полученный вычитанием зависимости (3) из экспериментального спектра, мы установили, что данный переход хорошо описывается гауссианом

$$K(E) = \frac{A_0}{\sigma\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(E - E_c)^2}{\sigma^2}\right). \quad (5)$$

Анализ аналогичных разностных спектров в диапазоне температур 12–100 К показал, что и они также хорошо описываются гауссианом, параметры которого плавно зависят от температуры (рис. 3). Так, например, полуширина σ меняется в интервале 550–900 см⁻¹, а цен-

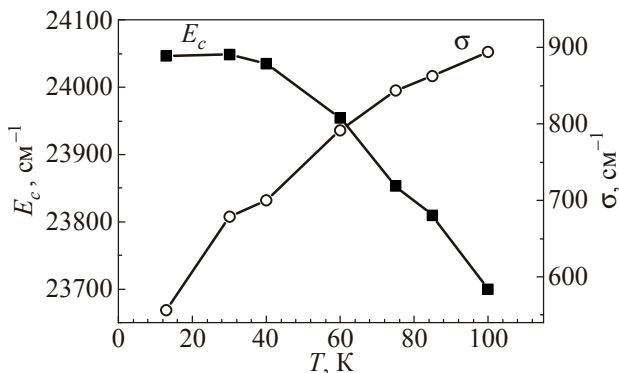


Рис. 3. Температурные зависимости полуширины σ (o) и энергии максимума E_c (■) полосы, соответствующей $d-d$ -переходу в Mn^{2+} .

тральная частота E_c — в 24050–23700 см⁻¹. Это позволило сделать вывод, что в данном диапазоне температур частотная зависимость коэффициента поглощения света может быть представлена единым образом как сумма двух процессов: 1) $d-d$ -переход в Mn^{2+} , описываемый гауссианом, 2) прямой разрешенный межзонный переход, определяемый зависимостью (3) (полученной в рамках модели примесной зоны для трехмерных систем). На рис. 4 представлены аппроксимации экспериментальных спектров при двух температурах теоретическими зависимостями, полученными в рамках предложенной нами модели. Как видно на рисунке, с повышением температуры увеличивается отклонение коэффициента поглощения от теоретической зависимости в области «хвоста» КМПС. Это свидетельствует о росте вклада термоактивированных переходов. Очевидно, что при дальнейшем повышении температуры эти процессы станут доминирующими и приведут к так называемой урбаховской зависимости коэффициента поглощения света от частоты.

Необходимо отметить, что весьма незначительный температурный сдвиг полосы поглощения с $E \approx 24000$ см⁻¹ является подтверждением того, что данная полоса связана с внутриионным переходом в $d-d$ -оболочке марганца. Кроме того, относительные температурные изменения σ и E_c близки по порядку величины к изменениям соответствующих параметров $d-d$ -переходов в $MnPS_3$ [9].

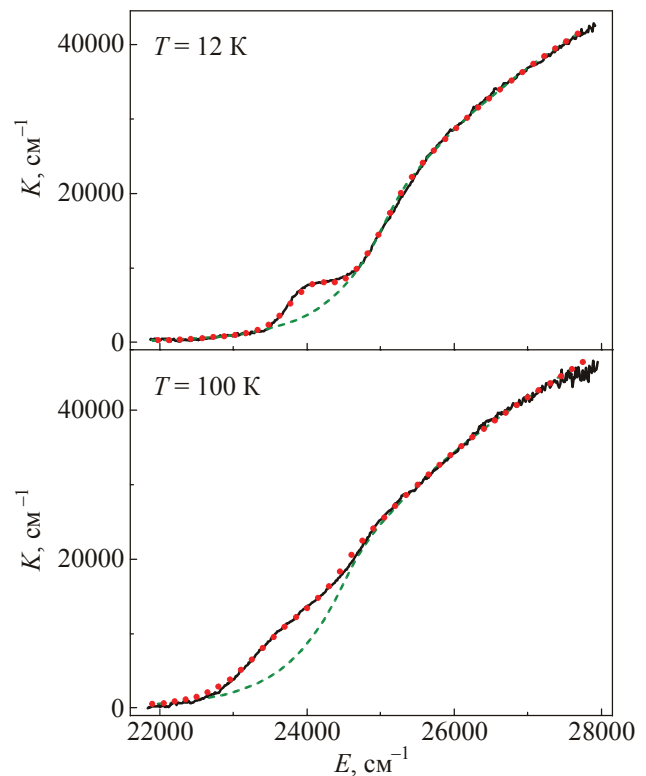


Рис. 4. Спектр поглощения $MnPS_3$ (сплошная линия), аппроксимация при помощи формулы (3) (пунктирная линия) и с учетом $d-d$ -перехода (точечная линия).

Выводы

1. Показано, что спектральная зависимость КМПС в MnPS₃ хорошо описывается в рамках модели для прямых разрешенных переходов в трехмерных соединениях.

2. Полоса с максимумом около 24000 см⁻¹ связывается с внутриионным *d-d*-переходом ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$ в Mn²⁺.

3. В интервале температур 12–100 К основной вклад в формирование «хвоста» КМПС вносят примеси и дефекты. Изменение температуры приводит главным образом к перенормировке энергетической щели и изменению параметров *d-d*-перехода в Mn²⁺.

4. Магнитное упорядочение не оказывает заметного влияния на КМПС.

1. W. Klingen, R. Ott, and H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 271 (1973).
2. B.E. Taylor, J. Steger, and A. Wold, *J. Solid State Chem.* **7**, 461 (1973).
3. A.H. Thompson and M.S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* **12**, 741 (1977).
4. R. Brec, D.M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy, and J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **18**, 1814 (1979).
5. K. Kurosawa, S. Saito, and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3919 (1983).
6. K. Okuda, K. Kurosawa, S. Saito, M. Honda, Z. Yu, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 4456 (1986).
7. V. Grasso, F. Neri, S. Santangelo, L. Silipigni, and M. Piacentini, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 3337 (1989).
8. G. Ouvrard, R. Brec, and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* **20**, 1181 (1985).
9. V. Grasso, F. Neri, P. Perillo, L. Silipigni, and M. Piacentini, *Phys. Rev. B* **44**, 11060 (1991).
10. С.Л. Гнатченко, И.С. Качур, В.Г. Пирятинская, Ю.М. Высоканий, М.И. Гурзан, *ФНТ* **37**, 180 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 144 (2011)].
11. В.В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова думка, Киев (1975).
12. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
13. И.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, В.В. Панько, Е.Т. Ковач, А.Н. Борец, *ФТТ* **26**, 2598 (1984).
14. F.S. Khumalo and H.P. Hughes, *Phys. Rev. B* **23**, 5375 (1981).
15. Ю.И. Уханов, *Оптические свойства полупроводников*, Наука, Москва (1977).
16. М.С. Бродин, И.В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах*, Наукова думка, Киев (1986).
17. I.P. Studenyak, V.V. Mitrovicij, Gy.S. Kovacs, M.I. Gurzan, O.A. Mukajlo, Yu.M. Vysochanskii, and V.B. Cajipe, *Phys. Status Solidi (b)* **236**, 678 (2003).
18. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, *ФНТ* **2**, 1093 (1976) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **2**, 533 (1976)].
19. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
20. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
21. W. Kirsch and L.A. Pastur, *Commun. Math. Phys.* **132**, 365 (1990).
22. W. Kirsch, L.A. Pastur, and H. Stork, *J. Stat. Phys.* **92**, 1173 (1998).
23. F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
24. И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, *Физика и химия стекла* **25**, 70 (1999).
25. G.D. Cody, *J. Non-Cryst. Solids* **141**, 3 (1992).
26. T. Skettrup, *Phys. Rev. B* **18**, 2622 (1978).
27. Г. Фэн, *Фонон-электронное взаимодействие в кристаллах*, Мир, Москва (1969).
28. M. Bernasconi, G.L. Marra, G. Benedek, L. Miglio, M. Jouanne, C. Julien, M. Scagliotti, and M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **38**, 12089 (1988).
29. К.А. Яготинцев, М.А. Стржемеchny, А.И. Прохвятилов, Ю.Е. Стетсенко, and Ю.М. Высоканий, *ФНТ* **38**, 493 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 383 (2012)].
30. P.A. Joy and S. Vasudevan, *Phys. Rev. B* **46**, 5134 (1992).

Temperature behavior of fundamental absorption edge in quasi-two-dimensional MnPS₃ crystal

V.G. Piryatinskaya, I.S. Kachur, V.V. Slavin, A.V. Yeremenko, and Yu.M. Vysochanskii

The light absorption spectra of the layered semiconductor MnPS₃ are measured in the temperature range 12–160 K, which covers the temperature of magnetic ordering. It is shown that the interband light absorption coefficient can be described well in the frameworks of three-dimensional model for direct allowed transitions, while an increase in temperature leads only to a decrease of effective energy gap. A theoretical model is proposed to describe the optical transition in the crystal. A comparison between experimental and theoretical data indicates that the chosen model is adequate.

PACS: **78.40.-q** Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet;
78.40.Fy Semiconductors;
75.50.Ee Antiferromagnetics.

Keywords: light absorption spectra, layered semiconductors, interband light absorption coefficient.