

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАКАНСИОННЫХ РЕШЕТОК $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$)

*Ф.Г.Алиев, А.И.Белогорохов, Н.Б.Брандт,
В.В.Козырьков, Р.В.Сколоздра, Ю.В.Стаднык*

Впервые в диапазоне частот ($100 < \omega < 4000$) см^{-1} при температурах ($10 < T < 300$) К исследованы оптические свойства интерметаллических систем типа $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$). Обнаружено наличие энергетической щели на уровне Ферми, углубляющейся при уменьшении температуры.

При исследовании электрических свойств систем $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$)¹, а также у $UNiSn$, $UPtSn$, $URhSb$ было обнаружено, что наличие в них подрешетки вакансий приводит к аномально низкому значению удельного электросопротивления ρ и полупроводниковой зависимости $\rho(T)$, что указывает на возможность возникновения щели в плотности состояний вблизи энергии Ферми ϵ_F . Недавно в работе³ было высказано предположение, что диэлектризация $UNiSn$ вызвана расщеплением ниже температуры магнитного перехода энергии электронов по спину внутренним полем. Однако, для немагнитной интерметаллической системы $MNiSn$ такое объяснение неприемлемо, и поэтому вопрос о причинах возникновения полупроводниковых свойств $MNiSn$ остается открытым. В связи с этим в настоящей работе проведено первое исследование оптических свойств соединения $ZrNiSn$ и измерены температурные зависимости $\rho(T)$ в диапазоне ($300 < T < 1000$) К.

Способ приготовления образцов и методика измерения электрических свойств описаны в работе¹. Оптические характеристики измерялись с помощью фурье-спектрометра "Брукер IFS 113V", снабженного продувным оптическим криостатом на диапазон ($5 < T < 300$) К. Кристаллическая структура $MNiSn$ характеризуется кубической симметрией и состоит из четырех взаимопроникающих гранецентрированных решеток. Отличительной особенностью $MNiSn$ является то, что в них одна из подрешеток ($C = 1/2; 1/2; 1/2$) пуста по сравнению с интерметаллическими соединениями MNi_2Sn .

Поскольку ранее⁴ было установлено, что характер низкотемпературных свойств $MNiSn$ существенным образом зависит также от степени взаимного замещения атомов в подрешетках Zr и Sn , то наиболее полно оптические свойства были изучены у соединения $ZrNiSn N3$, имеющего минимальную ($\sim 10\%$) степень разупорядочения.

Для того, чтобы установить наличие края основного поглощения и оценить величину оптической щели в диапазоне $(500 < \omega < 5000) \text{ см}^{-1}$ при температурах 300 К, 77 К и 12 К были измерены спектры отражения $R(\omega)$ и пропускания $T(\omega)$ у тонкой ($d \approx 2 \text{ мкм}$) пленки ZrNiSn N3 (рис. 1). Частотные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ (см. вставку на рис. 1) рассчитывались следующим образом: а) с помощью соотношения $R(\omega) + T(\omega) + A(\omega) = 1$ определялась доля A поглощенного света; б) $\alpha(\omega)$ вычислялось в приближении $A \approx \text{const} \cdot \exp(-\alpha d)$.

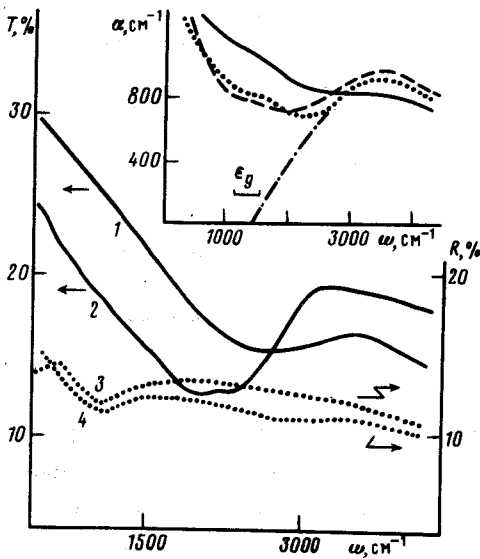


Рис. 1

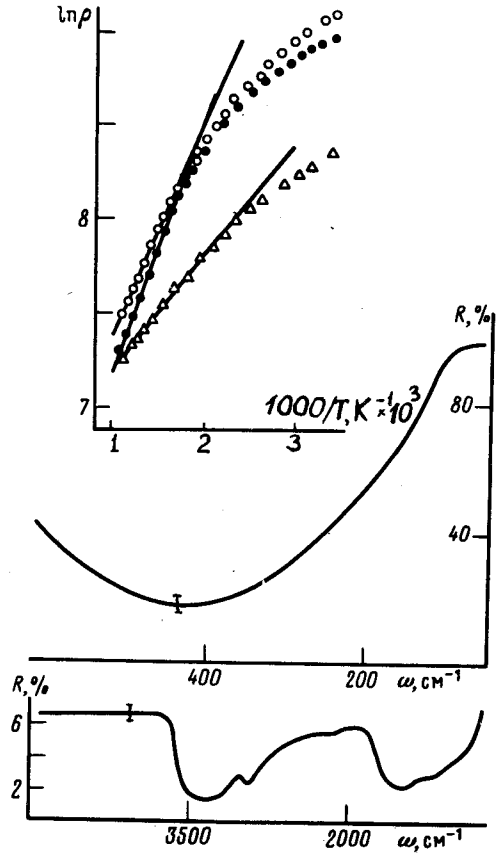


Рис. 2

Рис. 1. Частотные зависимости коэффициента пропускания T (%) и коэффициента отражения R (%) для тонкой пленки $\text{ZrNiSn N} \cdot 3$ при $T = 300 \text{ К}$ (кривые 1 и 3) и при $T \approx 10 \text{ К}$ (кривые 2 и 4). На вставке показаны рассчитанные зависимости $\alpha(\omega)$ для $T = 300 \text{ К}$ (сплошная кривая), $T = 77 \text{ К}$ (пунктир) и $T \approx 10 \text{ К}$ (●)

Рис. 2. Коэффициент отражения R массивного $\text{ZrNiSn N} \cdot 3$ при $T = 77 \text{ К}$. На вставке изображены температурные зависимости $\ln \rho = f(1000/T)$ для TiNiSn (Δ), HfNiSn (●) и ZrNiSn (○)

Минимум на зависимости $\alpha(\omega)$ вблизи $\omega \approx 2000 \text{ см}^{-1}$, углубляющийся при уменьшении T , свидетельствует о наличии щели ϵ_g в плотности электронных состояний, а возрастание $\alpha(\omega)$ при $\omega < \epsilon_g$, по-видимому, обусловлено поглощением на свободных носителях и внутризонными переходами. Экстраполяция высокочастотной части спада зависимости $\alpha(\omega)$ ($T \approx 10 \text{ К}$) к нулю дает значение $\epsilon_g \approx (0,18 \pm 0,03) \text{ эВ}$. Неточность в определении ϵ_g обусловлена рядом факторов. Во-первых, в соотношении (а) не учитывалось диффузное отражение света, т. к. исследования проводились на поликристаллах. Во-вторых, следует иметь в виду, что в вырожденных полупроводниках оптические измерения дают завышенные

значения ϵ_g (эффект Бурштейна – Мосса), а расчет соответствующей поправки связан с большими трудностями. Более точную оценку величины ϵ_g при $T \rightarrow 0$ можно получить из анализа кривых $\rho(T)$ в диапазоне $T > 300$ К (см. вставку на рис. 2). Построение зависимости $\ln \rho = f(1/T)$ позволяет по линейным участкам в диапазоне ($500 < T < 1000$) К оценить $\epsilon_g(\text{ZrNiSn}) \approx 187 \pm 15$ мэВ, $\epsilon_g(\text{TiNiSn}) \approx 120 \pm 10$ мэВ и $\epsilon_g(\text{HfNiSn}) \approx 220 \pm 20$ мэВ. Отметим, что в работе ² для UNiSn из измерений $\rho(T)$ получено близкое значение $\epsilon_g \approx 120$ мэВ.

Измерение частотных зависимостей коэффициента отражения $R(\omega)$ у массивного образца ZrNiSn N.3 (рис. 2) позволяет проанализировать характер электронных и фоновых состояний в MNiSn. Прежде всего обратим внимание на широкий минимум $R(\omega)$, соответствующий плазменным колебаниям ($\omega_{\text{мин}} \approx 420$ см⁻¹). Из этих данных с помощью соотношений из ⁵ можно оценить величину диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\infty} \approx 5,8 \pm 0,5$ и плазменной частоты $\omega_p \approx 380$ см⁻¹. В совокупности с результатами Холловских измерений ⁴ эти данные позволяют в первом приближении получить величину эффективной массы в ZrNiSn N.3: $m^* \approx 2 \pm 0,3 m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. Плазменный минимум обнаружен также у другого образца ZrNiSn N.4 с $n_H \approx 7 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($\omega_{\text{мин}} \approx 1860$ см⁻¹, $\epsilon_{\infty} \approx 6 \pm 0,3$; $m^* \approx 4 \pm 0,3 m_0$).

В диапазоне ($600 < \omega < 4000$) см⁻¹ в спектрах $R(\omega)$ имеются два провала (рис. 2). Низкочастотный минимум ($\omega_{\text{мин}} \approx 1500$ см⁻¹) скорее всего связан с краем основного поглощения, а второй ($\omega_{\text{мин}} \approx 3500$ см⁻¹) с переходами между валентными подзонами.

Измерение $R(\omega)$ у TiNiSn выявило наличие резкой аномалии вблизи $\omega \approx 250$ см⁻¹, размытие которой при возрастании температуры от 20 К до 500 К указывает на то, что она связана с оптическими фононами.

В целом, полученные оптические характеристики подтверждают необычные для интерметаллидов кинетические свойства системы MNiSn и указывают на наличие у MNiSn щели в плотности состояний вблизи ϵ_F . Наиболее вероятной причиной диэлектризации спектра системы MNiSn может быть асимметрия потенциала атомов Zr и Sn, которая может привести к возникновению глубоких потенциальных ям в местах расположения вакансий и к локализации в них свободных носителей. Резкое углубление минимума на коэффициенте поглощения при понижении температуры ниже комнатной (рис. 1) может быть обусловлено влиянием процессов автолокализации на величину и глубину запрещенной зоны.

Авторы признательны Б.А.Волкову, В.В.Мошталкову, Д.Р.Хохлову за обсуждение результатов и Р.И.Ясницкому за помощь в эксперименте.

Литература

1. Алиев Ф.Г., Брандт Н.Б., Козырьков В.В. и др. Ф.Н.Т., 1987, 12, 498.
2. Palstra T.T.M., Nieuwenhuys G.J., Mydosh J.A., Buschow K.H.J. J. Mag. & Mag. Mat., 1986, 54, 551.
3. Albers R.C., Boring A.M., Daalderop G.H.O., Mueller F.M. Phys. Rev. (B), 1987, 36, 336.
4. Алиев Ф.Г., Брандт Н.Б., Козырьков В.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 45, 535.
5. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 368.