Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 41 (1968)
Heft: 6-7

Artikel: Neuere optische Untersuchungen an den Europium-Chalkogeniden
Autor: Wachter, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113999

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Neuere optische Untersuchungen an den Europium-Chalkogeniden

von **P. Wachter**
Laboratorium für Festkörperphysik der ETH Zürich

(3. V. 68)

Zusammenfassung. Es werden die optischen Konstanten der Europium-Chalkogenide bei Zimmertemperatur, sowie die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Absorptionskante und des Brechungsindex beschrieben. In den ferromagnetischen Verbindungen wird durch die Kleinheit der Domänen eine starke Lichtstreuung hervorgerufen, die als Funktion der Temperatur und der Wellenlänge gemessen werden konnte.

Einleitung

In den letzten 7 Jahren, die seit der Entdeckung des ersten ferromagnetischen Halbleiters, $CrBr_3$, durch TSUBOKAWA [1] vergangen sind, wurde eine ganze Anzahl von magnetisch ordnenden Halbleitern und Isolatoren entdeckt, die zum Teil ganz verschiedene Eigenschaften aufweisen. Eine Gruppe chemisch und kristallin besonders einfach gebauter Verbindungen sind die Europium-Chalkogenide, von denen das EuO 1961 von MATTHIAS, BOZORTH und VAN VLECK [2] zum ersten Mal beschrieben wurde. Eine weitere Gruppe von magnetisch ordnenden Halbleitern stellen die Spinelle nach Art des $CdCr_2Se_4$ dar, wobei sowohl Cd wie auch Se durch Elemente der gleichen Spalte im periodischen System ersetzt werden können (BALTZER, LEHMANN und ROBBINS [3]). Obwohl ständig neue «magnetische Halbleiter» entdeckt werden, ist doch die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Europium-Chalkogenide am weitesten fortgeschritten. In diesen zweiwertigen Verbindungen ist das Europium der Träger des magnetischen Moments. Der Grundzustand der 4 *f*-Elektronen im Europium-Ion ist ein kugelsymmetrischer $^8S_{7/2}$-Zustand, bei dem also kein Bahndrehmoment auftritt. Nachdem in diesen Substanzen die Zahl der freien Ladungsträger sehr klein ist, sind sie besonders geeignet wegen der Abwesenheit einer indirekten Austauschwechselwirkung einen reinen Heisenberg-Austausch zu studieren.

Die optischen Konstanten

Die Absorptionskanten der undotierten Europium-Chalkogenide wurden zum ersten Male von BUSCH, JUNOD und WACHTER [4] durch Pulverremissionsmessungen bestimmt. Mit Ausnahme von EuTe besitzen die angegebenen Werte auch heute noch Gültigkeit, wobei die Absorptionskanten durch Transmissionsmessungen an Einkristallen von verschiedenen Autoren bestätigt wurden. Für EuTe wird heute für die Absorptionskante ein Betrag von 2 eV gefunden; der früher angegebene Wert ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Probe zurückzuführen. In Tabelle 1 sind

einige auf den neuesten Stand gebrachte magnetische, kristalline und optische Daten zusammengestellt. Wie ersichtlich nimmt die paramagnetische Curie-Temperatur vom EuO zum EuTe hin ab, während die Breite der Energielücke eine lineare Abnahme mit der Gitterkonstanten zeigt.

Tabelle 1

Magnetische und optische Eigenschaften der Eu-Chalkogenide.

	Struktur	Gitterkonstante [Å]	T_C [°K]	θ [°K]	$\Delta E_{G\,300\,°K}$ [eV]
EuO	NaCl	5,14	67	76	1,115
EuS	NaCl	5,96	16,3	19	1,645
EuSe	NaCl	6,19	$T_N = 4{,}6$	9	1,780, 1,85[a])
EuTe	NaCl	6,60	$T_N = 9{,}8$	−6	2,0

[a]) Argyle, Suits and Freiser 1965.

Für langwelligere Wellenlängen als die Absorptionskante ist der Absorptionsindex k gegenüber dem Brechungsindex n vernachlässigbar, so dass sich der Brechungsindex und seine Dispersion durch Transmissionsmessungen an prismatisch geschliffenen Einkristallen bestimmen lässt (Busch und Wachter [5]). Für EuSe z. B. nimmt der Brechungsindex von einem Wert von 2,5 für die Wellenlänge der Absorptionskante auf einen Wert von 2,35 bei 2,4 μ ab.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten für kurzwelligere Wellenlängen als die Absorptionskante wurde das Reflexionsvermögen von Einkristallen bei Zimmertemperatur untersucht. Die Messung wurde einerseits durch Vergleich der Reflektivität der Kristalle mit einem geeichten Spiegel und andererseits durch Bestimmung des Reflexionsverhältnisses von parallel und senkrecht zur Einfallsebene linear polarisierten Lichts durchgeführt. Bei einem Einfallswinkel von 45° wird dieses Verhältnis nach den Formeln von Fresnel besonders einfach und die Reflektivität für unpolarisiertes Licht ergibt sich zu

$$R = 1/2\,(R_p + R_s) \quad \text{wobei} \quad R_p = f(R_p/R_s) \text{ und } R_s = g(R_p/R_s)\,. \tag{1}$$

Obwohl diese Methode nach Humphreys-Owen [6] prinzipiell gestattet, zwei unabhängige optische Konstanten zu berechnen, ergeben sich in der Praxis grosse Schwierigkeiten bezüglich der mathematischen Auswertung und der Präzision der Aussagen, so dass wir im Moment darauf verzichtet haben. Von Meier [7] wurden jedoch durch Bestimmung des Reflexionsverhältnisses R_p/R_s bei zwei Einfallswinkeln die optischen Konstanten berechnet. In Figur 1 ist das Reflexionsvermögen von EuSe bei Zimmertemperatur dargestellt. Die Messung mit polarisiertem Licht gestattet, da nur das Verhältnis R_p/R_s gemessen wird, die Reflektivität genauer als bei einem Vergleich mit einem Spiegel zu bestimmen, denn eine Lichtstreuung an der Oberfläche der Kristalle als Folge ungenügender Politur sollte sich dabei weniger stark auswirken. Zwischen dem Spektralbereich der Absorptionskante und einer Photonenenergie von 6 eV findet man eine Schulter und drei Maxima in der Reflektivität, von denen die

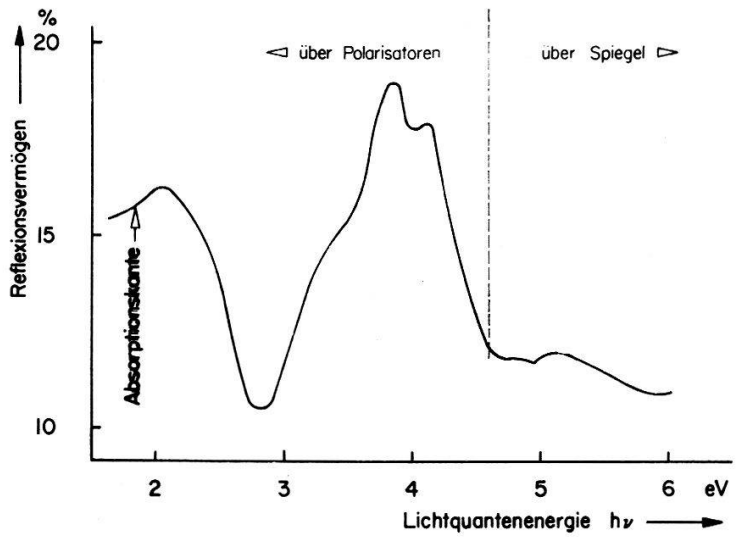
beiden kurzwelligen noch eine deutliche Aufspaltung zeigen. Der aus der Reflexionskurve berechenbare Absorptionsindex k gibt im wesentlichen die Struktur der 5 d- und 6 s-Leitungsbänder wieder. Bei den relativ hohen Brechungsindizes der Europium-Chalkogenide ist die Reflektivität für unpolarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von 45° praktisch noch gleich der für senkrechte Inzidenz, so dass man eine Abschätzung nach der Formel

$$R = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2] \tag{2}$$

anwenden darf. Im Gebiet der Absorptionskante ist die Absorptionskonstante $K \leqq 100\ \mathrm{cm}^{-1}$ und der Absorptionsindex k

$$k = K\,\lambda/4\,\pi \tag{3}$$

beträgt etwa 10^{-4}. Die Grösse k kann also in der Reflexionsformel für lange Wellenlängen, gegenüber n vernachlässigt werden. Aus dem Reflexionsvermögen an der Absorptionskante von etwa 16% wird dann ein Brechungsindex von 2,35 berechnet, was gut mit dem an Prismen bestimmten Brechungsindex übereinstimmt.



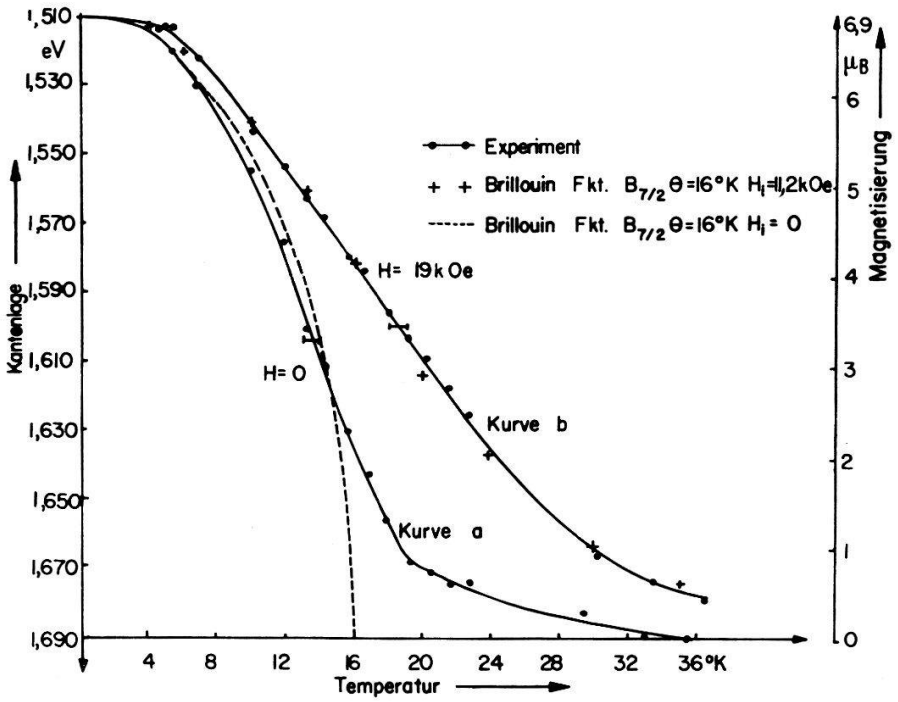
Figur 1

Reflexionsvermögen von EuSe bei Zimmertemperatur.

Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten

Kühlt man die Europium-Chalkogenide von Zimmertemperatur an ab, so vergrössert sich zunächst die Energielücke mit einem Temperaturkoeffizienten von etwa $-1 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad, wie das für die meisten Halbleiter typisch ist (Busch, Junod und Wachter [4]). Dieser Effekt beruht darauf, dass mit abnehmender Temperatur die Elektron-Gitter Wechselwirkungen abnehmen und folglich die erlaubten Energiebänder schmäler werden. Man findet jedoch eine drastische Umkehr dieses Verhaltens in der Nähe und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur. Die Breite der verbotenen Zone nimmt z. B. für EuO von einem maximalen Wert von 1,175 eV bis auf einen Wert von 0,950 eV ab, reduziert sich also um etwa 25%. In Figur 2 ist die Lage der Absorptionskante von EuS als Funktion der Temperatur

dargestellt, in Kurve a ohne äusseres Feld, in Kurve b mit einem Feld von 19 kOe. (Die Ergebnisse wurden durch Remission an Pulvern gewonnen, BUSCH und WACHTER [8].) Kurve b lässt sich mit einer nach der Brillouin-Funktion berechneten Magnetisierungskurve vergleichen, wobei man aus der guten Übereinstimmung beider Kurven auf eine Proportionalität zwischen Absorptionskantenverschiebung und Magnetisierung schliessen kann. Die «spontane Kantenverschiebung» ohne äusseres Feld beginnt jedoch schon erheblich oberhalb der Curie-Temperatur und deutet somit auf eine magnetische Nahordnung hin. Die Ursache dieser Kantenverschiebungen im Bereich der magnetischen Ordnung ist wahrscheinlich in einer Spin-Polarisation des unteren Randes des Leitungsbandes zu suchen, wie sie z. B. von RYS, HELMAN und BALTENSPERGER [9] sowie von CHO [10] berechnet wurde.



Figur 2

Absorptionskante und Magnetisierung von EuS.

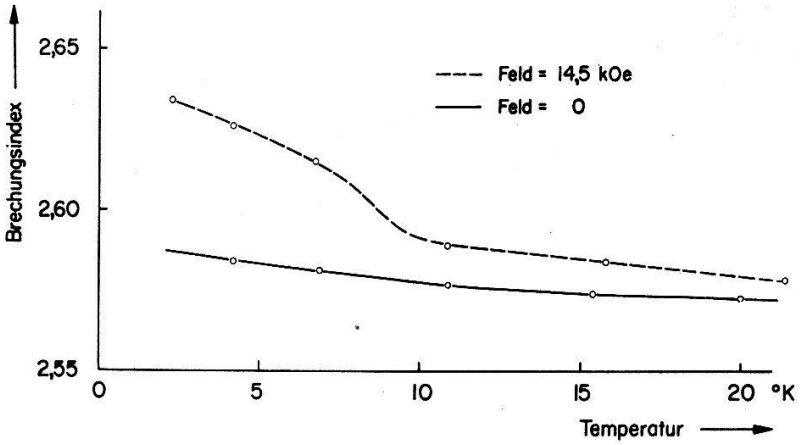
Im Gegensatz zu den Ferromagneten EuO und EuS zeigt EuSe ein sehr komplexes magnetisches Verhalten. EuSe ist im feldfreien Raum antiferromagnetisch (PICKART und ALPERIN [11]). Es genügen jedoch sehr kleine Felder um eine ferromagnetische Spinordnung herbeizuführen. Unterhalb etwa 2,8 °K tritt wahrscheinlich wieder eine spontane ferromagnetische Ordnung auf, wie SCHWOB und VOGT [12] sowie BUSCH und WACHTER [8] gezeigt haben. Diese Änderung in der magnetischen Struktur wird durch die Änderung der Domänengrösse bei dieser Temperatur (WACHTER [13]) und durch eine zweite Spitze in der spezifischen Wärme (WHITE, MCCOLLUM und CALLAWAY [14]) bestätigt. Als Funktion des Magnetfeldes zeigt EuSe zwischen etwa 1 und 2 kOe eine teilweise Sättigung und erreicht erst bei höheren Feldern den vollen Sättigungswert von 7 μ_B.

EuSe besitzt jedoch auch im antiferromagnetischen Zustand eine Absorptionskantenverschiebung nach ARGYLE, SUITS und FREISER [15], sowie BUSCH und

WACHTER [8]. Wir wollen dieses Verhalten für das EuSe mit Hilfe des Brechungsindex studieren. Da nach der Kramers-Kronig-Relation

$$(n^2 - k^2)_{\nu_c} - 1 = \int_0^\infty 4\, n\, k\, \nu\, d\nu / \pi\, (\nu^2 - \nu_c^2) \tag{4}$$

allgemein eine Beziehung zwischen dem Brechungs- und dem Absorptionsindex besteht, muss sich eine Verschiebung in der Absorptionskante auch in einer Änderung des Brechungsindex auswirken. Dies ist in Figur 3 für EuSe bei einer Wellenlänge von 660 mμ als Funktion der Temperatur mit und ohne Magnetfeld dargestellt. Als Funktion des Magnetfeldes zeigt auch der Brechungsindex bei Feldern von 1–2 kOe eine Abflachung.



Figur 3

Brechungsindex von EuSe bei 0,66 μ.

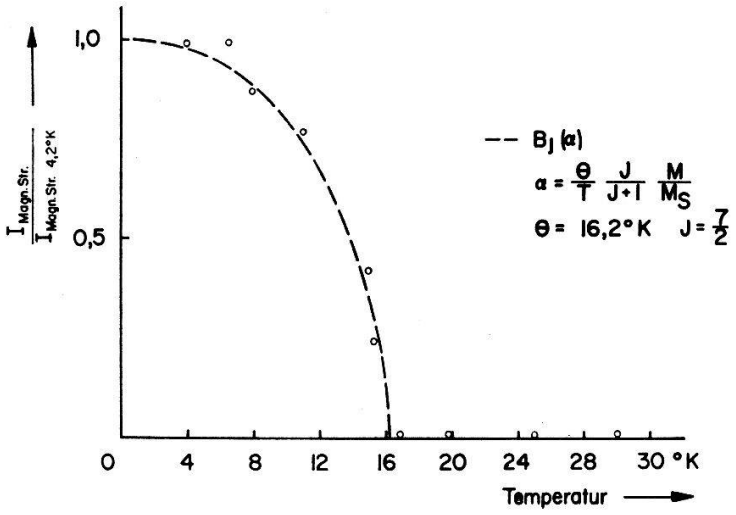
Trägt man den Brechungsindex nach folgender Gleichung auf

$$1/[n^2 - 1] = A - B/\lambda^2\,, \tag{5}$$

so kann man auf $n_\infty = 2{,}2$ extrapolieren, entsprechend einer optischen Dielektrizitätskonstanten von 5,1. Da sich der gleiche Wert aus der Dispersion im Temperaturbereich der magnetischen Ordnung ergibt, folgt, dass die optische DK durch die magnetische Ordnung kaum beeinflusst wird.

Lichtstreuung

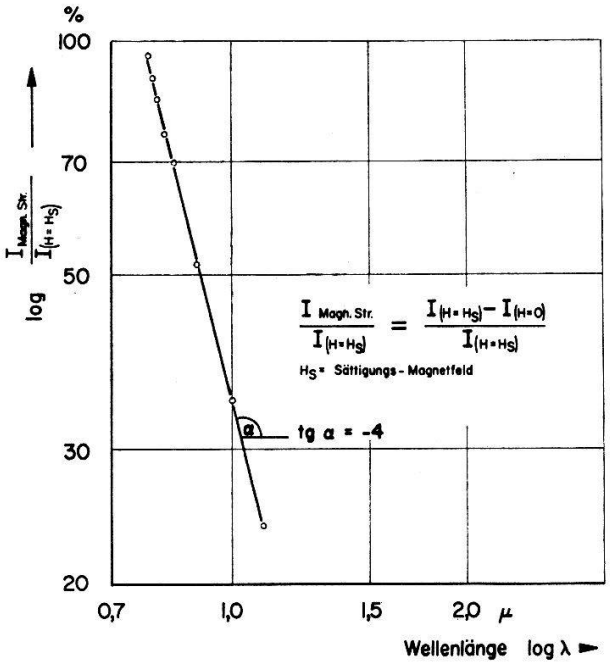
Im Gegensatz zu EuSe zeigen Einkristalle von ferromagnetischem EuS sehr viel kleinere Domänen als 1 μ, was in verstärktem Masse zu einer Lichtstreuung Veranlassung gibt. Nachdem die Domänen genau am Curie-Punkt entstehen, setzt die Streuung ebenso scharf bei dieser Temperatur ein. Sie kann durch Anlegen eines Magnetfeldes von der für einen Eindomänenkristall nötigen Grösse zum Verschwinden gebracht werden. Durch Vergleich der Intensitäten des gestreuten mit denen des ungestreuten Lichts konnte die «magnetische Streuung» auf Grund der Domänen als Funktion der Temperatur und der Wellenlänge gemessen werden. Als reine «magnetische Streuung» wird dabei das bei 4,2 °K gewonnene Intensitätsverhältnis der ge-



Figur 4

«Magnetische Streuung» von EuS bei 0,9 μ.

streuten zur transmittierten Intensität mit einem Sättigungsmagnetfeld bezeichnet. Der Anteil der «geometrischen Streuung» auf Grund von Oberflächenstruktur und Defekten konnte dabei eliminiert werden. Das Ergebnis ist in Figur 4 zugleich mit der Brillouin-Funktion für EuS aufgetragen. Man findet eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beiden Kurven, insbesondere ist die «magnetische Streuung» oberhalb der Curie-Temperatur exakt null, so dass der Einsatz der «magnetischen Streuung» in Abwesenheit eines Magnetfeldes zur optischen Bestimmung der Curie-Temperatur verwendet werden kann. In Figur 5 ist noch die Wellenlängenabhängigkeit der «magnetischen Streuung» aufgezeichnet, die im Bereich der Absorptionskante nach dem Gesetz von Rayleigh mit λ^{-4} abnimmt.



Figur 5

«Magnetische Streuung» von EuS bei 4,2 °K.

Der Autor möchte Herrn Prof. Dr. G. BUSCH, Direktor des Laboratoriums für Festkörperphysik, seinen herzlichen Dank für das grosse Interesse an diesem Thema und für seine wertvollen Diskussionsbeiträge aussprechen. Dank gebührt auch dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH für finanzielle Unterstützung, sowie den Herren H. A. MEIER und H. P. STAUB für die Durchführung einiger Messungen.

Literaturverzeichnis

[1] I. TSUBOKAWA, Phys. Soc. Japan *15*, 1664 (1960).
[2] B. T. MATTHIAS, R. M. BOZORTH und J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Lett. *7*, 160 (1961).
[3] P. K. BALTZER, H. W. LEHMANN und M. ROBBINS, Phys. Rev. Lett. *15*, 493 (1965).
[4] G. BUSCH, P. JUNOD und P. WACHTER, Phys. Lett. *12*, 11 (1964).
[5] G. BUSCH und P. WACHTER, Arbeitsgemeinschaft Magnetismus, Jahrestagung 1968, Münster, im Druck.
[6] S. P. F. HUMPHREYS-OWEN, Proc. Phys. Soc. *77*, 949 (1961).
[7] H. A. MEIER, Diplomarbeit am Lab. f. Festkörperphysik, ETH Zürich (1968), unveröffentlicht.
[8] G. BUSCH und P. WACHTER, Phys. kondens. Mat. *5*, 232 (1966).
[9] F. RYS, J. S. HELMAN und W. BALTENSPERGER, Phys. kondens. Mat. *6*, 105 (1967).
[10] S. J. CHO, Phys. Rev. *157*, 632 (1967).
[11] S. J. PICKART und H. A. ALPERIN, Bull. Am. Phys. Soc. *10*, 32 (1965).
[12] P. SCHWOB und O. VOGT, Phys. Lett. *22*, 374 (1966).
[13] P. WACHTER, Phys. kondens. Mat. *7*, 1 (1968).
[14] H. W. WHITE, D. C. MCCOLLUM und J. CALLAWAY, Phys. Lett. *24A*, 388 (1967).
[15] B. E. ARGYLE, J. C. SUITS und M. J. FREISER, Phys. Rev. Lett. *15*, 822 (1965).

Elektronenzustände an Versetzungen in Silizium[1])

von **H. Weber, W. Schröter** und **P. Haasen**
Institut für Metallphysik der Universität Göttingen

(29. IV. 68)

Abstract. Hall effect measurements are reported on dislocated silicon. The results indicate the existence of two dislocations bands in the energy gap.

Versetzungen in Halbleitern ändern sowohl die Konzentration der freien Ladungsträger wie auch ihre Beweglichkeit [1, 2]. Die zusätzliche Streuung an Versetzungen rührt von deren elektrostatischer Aufladung her [3]. Diese ist durch die Lage der Versetzungszustände in der Energielücke quantitativ bestimmt, welche sich ihrerseits aus Messung des Halleffektes in plastisch verformten Halbleitern ergibt. In Analogie zu kürzlich beschriebenen Ergebnissen an Germanium [2], die im ersten Abschnitt kurz referiert werden, wird im zweiten Abschnitt über erste Messungen des Halleffektes an verformtem Silizium berichtet.

[1]) Vorgetragen auf der Frühjahrstagung Berlin der DPG am 19. 3. 1968, Verhandlungen DPG (VI) 3, 116 (1968).