

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА HgCr_2Se_4 С ЭНЕРГИЕЙ КВАНТА БОЛЬШЕЙ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

*О.В.Богданкевич, Н.А.Борисов, В.Г.Веселаго, В.И.Прялкин,
В.Н.Файфер, А.И.Холодных, И.С.Ковалева, В.Л.Левшин*

Обнаружено, что в HgCr_2Se_4 спектры катодолюминесценции и фотолюминесценции лежат значительно выше края поглощения. Полученные результаты указывают на то, что распределение возбужденных электронов в пределах зоны проводимости является существенно неравновесным.

Спектры люминесценции полупроводников, как правило, лежат вблизи или ниже края собственного поглощения. Это объясняется тем, что время термализации неравновесных носителей заряда в пределах соответствующих зон ($\sim 10^{-12}$ с) значительно меньше их времени жизни ($\gtrsim 10^{-9}$ с).

Излучательные свойства магнитных полупроводников могут иметь существенные отличия из-за специфики их электронного спектра, характеризующегося наличием помимо коллективизированных электронов сильно локализованных $4f$ - или $3d$ -электронов переходного элемента. Так, в спектрах катодолюминесценции (КЛ) образцов EuO , EuS , EuSe , CdCr_2Se_4 ,

HgCr_2Se_4 ¹⁻³ и спектрах фотолюминесценции (ФЛ) CdCr_2Se_4 ⁴ присутствовали линии, лежащие по энергии существенно выше края поглощения (на $0,05 \div 1$ эВ). Если в халькогенидах европия, а также ферромагнитном полупроводнике CdCr_2Se_4 эти линии излучения связаны с внутрицентровыми $f-f$ - и $d-d$ -переходами ионов Eu^{2+} и Cr^{3+} ^{1, 2, 4} соответственно, то в образцах HgCr_2Se_4 , согласно работе ³, КЛ отнесена к межзонным переходам из узкой d -зоны (образованной $3d$ -электронами хрома), лежащей выше дна широкой s -зоны проводимости (сформированной s -, p -состояниями), в валентную зону¹). При этом предполагалось, что при термализации неравновесные электроны "задерживаются" в d -зоне. Можно предложить и другие модели электронных переходов в HgCr_2Se_4 , например, предположить, что край поглощения определяется переходами из валентной зоны на незаполненную d -зону, а КЛ обусловлена переходами из s -зоны (лежащей выше d -зоны) на d -зону проводимости. Поскольку в настоящее время не существует общепринятой модели зонной структуры ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 , то выяснение вопроса о механизме излучательных переходов в этом соединении важно не только с точки зрения подтверждения конкретной модели, но и для решения принципиальных вопросов, связанных с изучением зонной структуры. С этой целью были исследованы спектры ФЛ HgCr_2Se_4 при возбуждении излучением с перестраиваемой длиной волны (лазер на АИГ и параметрический генератор света).

Исследовались монокристаллы HgCr_2Se_4 размером не более 3 мм, полученные методами спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве и химических транспортных реакций, в частности, образец, отожженный в атмосфере ртути и имеющий высокую подвижность электронов $1100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 4,2\text{К}$ ⁶ (в ³ исследовались только образцы, полученные методом химических транспортных реакций).

Исследования проводились в интервале температур $80 \div 300 \text{ К}$. ФЛ возбуждалась излучением лазера на АИГ (энергия фотонов $1,17$ эВ, длительность импульса 40 нс, импульсная мощность накачки (I) до $5 \text{ МВт}/\text{см}^2$, частота повторения $12,5$ Гц) и параметрическим генератором света на кристалле ниобата калия (с перестройкой длины волны $1 - 1,6$ мкм)⁷. КЛ исследовалась при тех же параметрах электронного пучка, что и в ³ (энергия электронов до 40 кэВ, плотность тока (j) до $20 \text{ А}/\text{см}^2$, длительность импульса 100 нс, частота повторения 50 Гц). В экспериментах использовались монохроматор МДР-2 (разрешение $4 \text{ нм}/\text{мм}$), стробоскопический осциллограф С7-12. Фотоприемником служил фотодиод ЛФД-2 (или ФД-10Г).

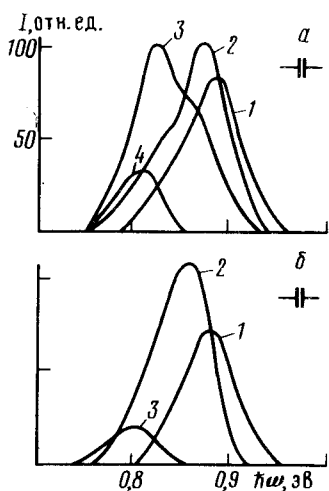


Рис. 1. а – Спектры ФЛ HgCr_2Se_4 $I = 1,6 \text{ МВт}/\text{см}^2$, T , К: 1 – 300, 2 – 273, 3 – 188, 4 – 133; б – спектры КЛ HgCr_2Se_4 $j = 14 \text{ А}/\text{см}^2$, T , К: 1 – 300, 2 – 180, 3 – 93

На рис. 1, а, б представлены спектры ФЛ (при накачке лазером на АИГ) и КЛ соответственно. В отличие от КЛ спектры ФЛ имеют слаборазрешенную структуру, которая, по нашему мнению, связана с двумя излучательными переходами. При этом при понижении темпера-

1) Энергия нижнего возбужденного состояния иона Cr^{3+} ⁵ в два раза превышает энергию кванта КЛ HgCr_2Se_4 ³.

туры происходит постепенное перераспределение интенсивности свечения от коротковолнового перехода к длинноволновому и гашение интенсивности люминесценции при приближении к температуре Кюри 106 К (рис. 2). Характерная особенность люминесценции в HgCr_2Se_4 заключается в том, что максимум спектра излучения лежит выше края поглощения на $0,05 \div 0,08$ эВ при $T = 300\text{K}$ и на 0,3 эВ при $T = 100\text{K}$ ⁸. В связи с этим было исследовано влияние перепоглощения на спектры КЛ. Полученные данные представлены на рис. 2 и рис. 3, из которых следует, что при $T < 200\text{K}$ перепоглощение приводит к уменьшению интенсивности КЛ и смещению ее максимума спектра в длинноволновую область (за счет дисперсии $\alpha(\omega)$). При этом при понижении температуры коэффициент поглощения в спектральной области КЛ увеличивается от 10^3 см^{-1} при $T = 300\text{K}$ ⁹ до $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ при $T = 100\text{K}$. По весьма грубым оценкам внешний квантовый выход составлял значение $\sim 10^{-7}$ для ФЛ и $\sim 10^{-5}$ для КЛ. Исследование кинетики люминесценции показало, что характерные времена спада излучения не превышают 10^{-7} с. Исследование спектров ФЛ (при $T = 300\text{K}$) при возбуждении параметрическим генератором света ($\hbar\omega = 1 \div 1,24$ эВ) и излучением второй гармоники лазера на АИГ ($\hbar\omega = 2,34$ эВ) показало, что спектр и интенсивность люминесценции практически не зависели от длины волны излучения накачки.

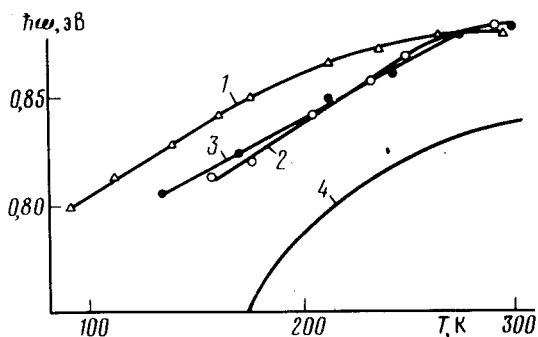


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость максимума спектра люминесценции от температуры КЛ j , $\text{A}/\text{см}^2$, φ , град. (φ – угол падения электронов на поверхность образца): 1 – 14, $70 \div 90$; 2 – 19, $20 \div 40$; 3 – ФЛ, $I = 1,6 \text{ МВт}/\text{см}^2$; 4 – зависимость положения края поглощения⁸

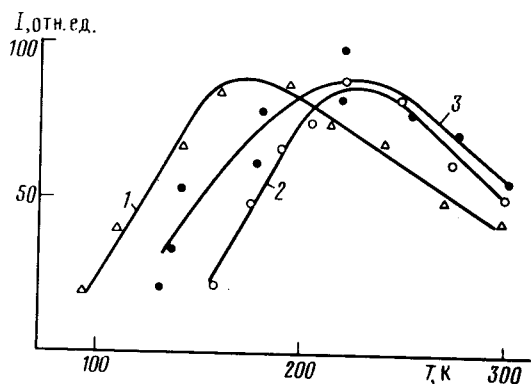


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции от температуры КЛ j , $\text{A}/\text{см}^2$, φ , град.: 1 – 14, $70 \div 90$, 2 – 19, $20 \div 40$; 3 – ФЛ, $I = 1,6 \text{ МВт}/\text{см}^2$

Таким образом, исследования ФЛ при избирательном возбуждении показали, что излучение в HgCr_2Se_4 связано с переходами из состояний, лежащих выше дна зоны проводимости, в валентную зону (или, что менее вероятно, из зоны проводимости на состояния, расположенные ниже потолка валентной зоны). Это указывает на то, что распределение неравновесных электронов в зоне проводимости не подчиняется статистике Ферми, т. е. распределение в пределах зоны является неравновесным (в противном случае, при понижении температуры от 300 до 100К интенсивность люминесценции должна уменьшиться на 12 порядков). Таким образом, характерное время релаксации по энергии неравновесных электронов в HgCr_2Se_4 должно быть сравнимо с излучательным временем жизни ($\gtrsim 10^{-9}$ с), и поэтому существенно больше соответствующих значений в немагнитных полупроводниках ($\sim 10^{-12}$ с). Такие большие времена внутрizonной релаксации, по-видимому, связаны с тем, что в HgCr_2Se_4 зона проводимости формируется как внешними электронами, так и внутренними $3d$ -электронами хрома³. Такое предположение согласуется с расчетами зонной структуры хромовых халькогенидных шпинелей¹⁰, согласно которым в HgCr_2Se_4 уз-

кие d - и широкие s -зоны проводимости перекрываются. Большие времена внутризонной релаксации могут быть объяснены на основе многоэлектронного подхода для описания электронного спектра⁵. Согласно этой работе в результате гибридизации перекрывающихся узких d -зон и широких s -зон проводимости происходит их расщепление на подзоны, и люминесценция связана с переходами из верхних подзон в валентную зону. При понижении температуры ширина энергетических щелей между подзонами уменьшается и, следовательно, уменьшается время релаксации по энергии и интенсивность люминесценции.

Литература

1. *Tsu R., Esaki L.* Phys. Rev. Lett., 1970, **24**, 455.
2. *Богданкевич О.В., Веселаго В.Г., Файффер В.Н.* Краткие сообщения по физике ФИАН, 1980, №11, 34.
3. *Богданкевич О.В., Борисов Н.А., Веселаго В.Г., Певцов В.Ф., Файффер В.Н.* ФТТ, 1981, **23**, 1827.
4. *Веселаго В.Г., Дамаскин И.А., Пышкин С.Л., Радауцан С.И., Тэзлэван В.Е.* Письма в ЖЭТФ, 1974, **20**, 335.
5. *Овчинников С.Г., Эдельман И.С., Дустмурадов Г.* ФТТ, 1979, **21**, 2927.
6. *Филатов А.В., Голант К.М. и др.* Неорганические материалы, 1982, **18**, 1975.
7. *Дьяков В.А., Прялкин В.И., Холодных А.И.* Квантовая электроника, 1981, **8**, 715.
8. *Lehman H.W., Emmenegger F.P.* Sol. State Comm., 1969, **7**, 965.
9. *Lee T.H., Coburn T., Gluck R.* Sol. State Comm., 1971, **9**, 1821.
10. *Oguchi T., Cambara T., Condaira K.I.* Phys. Rev., B, 1981, **24**, 441.

Всесоюзный
научно-исследовательский центр
по получению свойств поверхности и вакуума

Поступила в редакцию
24 октября 1983г.