

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$

В.Г.Веселого, И.А.Дамаскин, С.Л.Пышкин, С.И.Радауцан,  
В.Е.Тэзлэван

1. О соединении  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  известно, что оно кристаллизуется в структуре "нормальной" шпинели, имеет энергетическую щель  $\sim 1,3$  эв при  $300^\circ\text{K}$  и является ферромагнетиком до  $T_c \approx 130^\circ\text{K}$ . Верхняя валентная зона и нижняя зона проводимости в  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  формируется сильно взаимодействующими  $2p$  и  $4s$  состояниями, а  $a$ - и  $f$ -состояния электронов  $\text{Cr}^{3+}$  образуют локализованные состояния или узкие зоны (см., например, [1]). Можно ожидать, что наличие ферромагнетизма и сильно локализованных состояний  $\text{Cr}^{3+}$  приведет к интересным люминесцентным свойствам этого материала.

2. Монокристаллы  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  были нами получены из раствора в расплаве. Исходные материалы кадмий, селен и безводный  $\text{CrCl}_3$ , взятые в молярных соотношениях  $2 : 2 : 1$ , загружались в кварцевые контейнеры, которые эвакуировались до  $10^{-5}$  мм рт. ст. Контейнеры с исходными компонентами нагревались до температуры порядка  $900^\circ\text{C}$ , затем охлаждались со скоростью  $2 - 4$  град/час до  $500^\circ\text{C}$ . Кристаллы  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , выделенные из  $\text{CdCl}_2$ , представляют собой октаэдры с зеркальными гранями; размеры кристаллов – до  $4$  мм.

3. Мы исследовали люминесценцию монокристаллов  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в интервале температур  $77,3 + 300^\circ\text{K}$  и в магнитных полях до  $30$  кГс. Люминесценция возбуждалась второй гармоникой света неодимового лазера с модулированной добротностью (энергия возбуждающих фотонов  $2,34$  эв, длительность импульса  $\sim 35$  нсек, плотность потока фотонов до  $10^{15}$  см $^{-2}$ , частота следования импульсов  $\sim 1$  Гц). В экспериментах использовались монохроматор МДР-2 ( $4$  нм/мм), фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62 и импульсный синхронный детектор. Спектр люминесценции регистрировался на ленте самописца, кинетика люминесценции – на экране осциллографа с памятью. Образцы укреплялись на холодном пальце криостата, помещенного между полюсами магнита.

4. На рис. 1 представлены спектры излучения  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в отсутствие магнитного поля. Можно видеть, что излучение кристаллов сконцентрировано в узкой области спектра с максимумами  $1,79$  и  $1,69$  эв при  $77,3$  и  $300^\circ\text{K}$  соответственно. Полуширина линий составляет соответственно  $\sim 10^{-2}$  и  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$  эв. Было замечено, что полоса люминесценции некоторых образцов имеет тонкую структуру. По весьма приближенной оценке яркость излучения не менее  $10^3 - 10^4$  нт при  $77,3^\circ\text{K}$  и примерно на порядок меньше при  $300^\circ\text{K}$  (при одном и том же значении для плотности потока фотонов возбуждающего света  $\sim 10^{15}$  см $^{-2}$ ). Исследование кинетики излучения показало, что импульс излучения в точности повторяет лазерный, как при  $77,3$  так и при  $300^\circ\text{K}$ , т.е. длительность импульса не превышает  $35$  нсек.

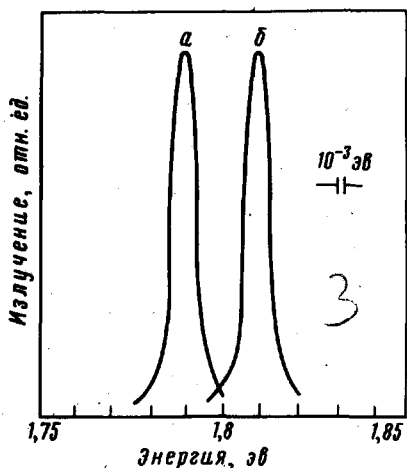


Рис. 1. Люминесценция  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  при  $77,3^\circ\text{K}$  (а) и  $300^\circ\text{K}$  (б)

б а

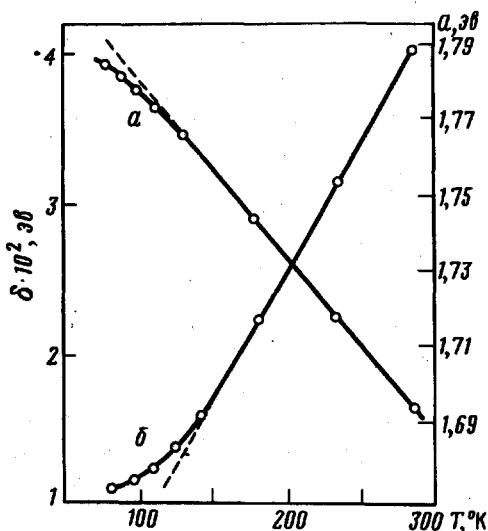


Рис. 2. Зависимость положения максимума люминесценции (а) и полуширины линии излучения (б) от температуры

При  $77,3^\circ\text{K}$  положение максимума излучения кристалла  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  практически совпадает с линией излучения рубинового лазера ( $1,78\text{ эВ}$ ). Совпадение это, по-видимому, не случайно, поскольку в  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , как и в рубине, центром люминесценции, очевидно, является ион  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом окружении атомов аниона. С другой стороны, сильное различие в концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рубин) и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  (1 : 100) приводит к различию в ширине линий излучений этих материалов (1 : 1000); по-видимому, состояния  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  сливаются в узкие зоны. Отметим также, что в  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , в отличие от рубина, люминесцентные переходы  $\text{Cr}^{3+}$  не попадают в область прозрачности материала. Естественно, что в этих условиях излучает только тонкий поверхностный слой кристалла, толщина которого определяется коэффициентом поглощения в области  $1,8\text{ эВ} \gg 10^3\text{ см}^{-1}$  [2]) и интенсивностью излучения. Отметим, что пик люминесценции во всем интервале  $77 - 300^\circ\text{K}$  испытывает монотонный температурный сдвиг в ту же сторону,

что и сдвиг края поглощения и фотопроводимости  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  при температуре выше точки Кюри [3]. Изменение знака температурного сдвига края поглощения ниже точки Кюри [3] обусловлено появлением в зонной структуре  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  при  $T < T_c$  перехода, который, в частности, отвечает за фотоферромагнитный эффект [4, 5].

На рис. 2 показаны изменения положения максимума полосы люминесценции (*a*) и ее полуширины (*b*) с температурой. На кривых *a* и *b* в области температуры Кюри видны отчетливые перегибы, свидетельствующие о влиянии магнитного упорядочения на люминесцентные свойства  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ .

5. При исследовании люминесценции  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в магнитных полях нами обнаружено явление, которое можно назвать оптической магнитной памятью полупроводников (ОМПП). Явление ОМПП заключается в следующем. При помещении в магнитное поле кристалла  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  при температуре  $T < T_c$  максимум линии излучения смещается в коротковолновую сторону; последующие операции, такие как переключение направления магнитного поля, кратковременное выключение последнего и нагрев образца до  $T \approx T_c$  или несколько выше не изменяют положения максимума излучения. ОМПП наблюдается несколько десятков часов после выключения магнитного поля; в течение этого времени максимум линии излучения постепенно возвращается в исходное положение.

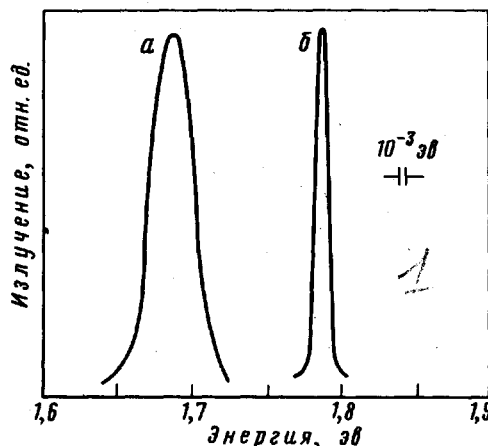


Рис. 3. Спектр люминесценции  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  при  $77,3^\circ\text{K}$ : *a* – магнитное поле не приложено; *b* – магнитное поле  $\sim 30 \text{ кгс}$

В первых экспериментах по наблюдению ОМПП использовались магнитные поля  $\sim 30 \text{ кгс}$ , при этом смещение максимума линии излучения достигало  $(1,7 + 2) \cdot 10^{-2} \text{ эв}$  (рис. 3). В дальнейшем оказалось, что для наблюдения заметных смещений и явления ОМПП достаточны поля, имеющие существенно меньшую напряженность.

Отметим, что смещение положения максимума излучения в магнитном поле по порядку величины близко к соответствующему смещению края полосы поглощения [6], но противоположно ему по знаку. Это можно объяснить, что положение края поглощения при  $T < T_c$  обусловлено появлением добавочного перехода, который непосредственно не связан с наблюдаемой люминесценцией.

Естественно связать явление ОМПП с ориентацией магнитных доменов и сохранением ее после выключения поля, однако, для детального выяснения механизма явления необходимы дальнейшие исследования.

Можно полагать, что изложенные здесь результаты найдут применение при создании узкополосных источников света, управляемых магнитным полем и элементов оптической магнитной памяти.

Авторы благодарны В.И.Шудлову за создание импульсного синхронного детектора и А.Н.Натепрову и Д.П.Самусь за помощь в экспериментах.

Физический институт им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15 июля 1974 г.

Институт прикладной физики  
Академии наук Молдавской ССР

### Литература

- [ 1 ] I.G.Austin, D.Elwell. *Magnetic Semiconductors, Contemp. Phys.*, 11, 455, 1970; УФН, 106, 338, 1972.
  - [ 2 ] G.Harbecke, H.W.Lehman. *Solid. State Comm.*, 8, 1281, 1970.
  - [ 3 ] A.Amith, S.B.Berger. *J.Appl. Phys.*, 42, 1472, 1971.
  - [ 4 ] В.Г.Веселаго, Е.С.Вигелева, Г.И.Виноградова, В.Г.Калинников, В.Е.Махоткин. *Письма в ЖЭТФ*, 15, 316, 1972.
  - [ 5 ] Л.В.Анзина, В.Г.Веселаго и др. Тезисы Междунар. конф. по магнетизму, М., 1973.
  - [ 6 ] G.Busch, B.Magyar, P.Wachter. *Phys. Lett.*, 23, 438, 1966.
-