

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО
ПОЛУПРОВОДНИКА CdCr_2Se_4

О. В. Богданкевич, В. Г. Веселаго, В. Н. Файфер

УДК 537.311.33

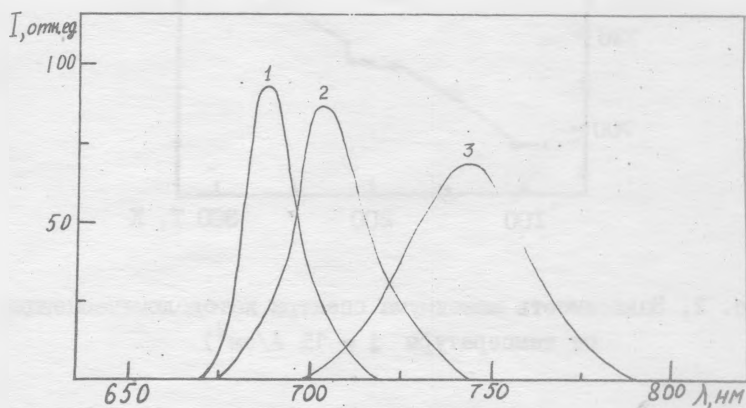
Исследована катодолюминесценция монокристаллов CdCr_2Se_4 . Обнаружены перегибы в зависимости максимума спектра катодолюминесценции от температуры в областях точки Кюри 130 К и температуры 200 К, а также смещение максимума спектра при изменении мощности накачки. Предполагается, что катодолюминесценция обусловлена переходами между уровнями ионов Cr^{3+} .

Электронный спектр ферромагнитного полупроводника (ФМП) CdCr_2Se_4 формируется атомоподобными 3d электронами хрома и внешними sp электронами, которые образуют зону проводимости и валентную зону /1/. Ширина запрещенной зоны ФМП CdCr_2Se_4 составляет $\sim 1,32$ эВ при $T = 300$ К /2-4/. Соответствующий этому значению пик на спектральных зависимостях поглощения, отражения и фотопроводимости /2-4/ испытывает низкотемпературный "красный сдвиг" ($\sim 1,15$ эВ при $T = 4,2$ К). В /5/ предложена многоэлектронная модель зонной структуры МП, в которой учитывается обменное s-d взаимодействие и гибридизация локализованной (3d электроны Cr^{3+}) и коллективизированной (электроны зон) подсистем. Эта модель обобщена в работе /6/ с целью учета возбужденных состояний ионов Cr^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{4+} в CdCr_2Se_4 .

В настоящей работе исследуется катодолюминесценция CdCr_2Se_4 . Экспериментальные результаты сравниваются с данными по фотолюминесценции /7/ и интерпретируются в соответствии с моделью /5/, /6/.

Катодолюминесценция возбуждалась импульсами электронного пучка с энергией 40 кэВ, плотностью тока в импульсе (j) до 20 A/cm^2 ,

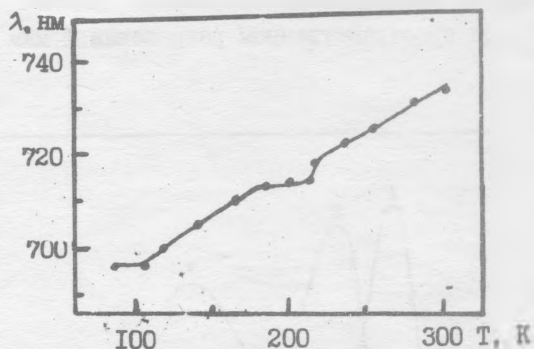
длительностью импульса 100 нс и частотой повторения 50 Гц. Диаметр пучка электронов по уровню половины от максимальной плотности составлял $0,5 \pm 1$ мм. При рассмотрении излучения в микроскоп наблюдалась заметная неоднородность катодолуминесценции с характерными размерами области свечения порядка 100 мкм и меньше. Рентгеновский микроанализ поверхности образцов не обнаружил отклонения в распределении элементов Cd, Cr, Se в областях свечения (при пространственном разрешении 1 мкм и точности



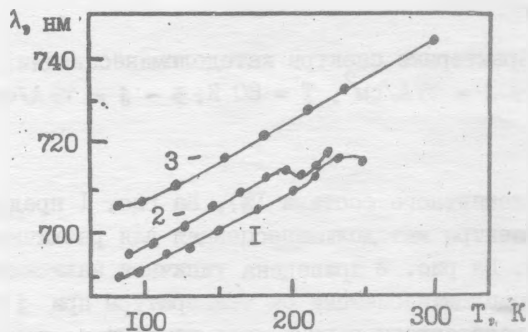
Р и с. 1. Характерные спектры катодолуминесценции; 1 - $j = 0,9 \text{ A/cm}^2$, $T = 80 \text{ K}$; 2 - $j = 19 \text{ A/cm}^2$, $T = 80 \text{ K}$; 3 - $j = 19 \text{ A/cm}^2$, $T = 300 \text{ K}$

измерения элементного состава 1%). На рис. 1 представлены характерные спектры катодолуминесценции для различных уровней возбуждения. На рис. 2 приведена типичная зависимость максимума спектра катодолуминесценции от температуры при $j = 10-15 \text{ A/cm}^2$. На рис. 3 представлены зависимости максимума спектра катодолуминесценции от температуры для различных уровней возбуждения (зависимости на рис. 2 и 3 соответствуют разным образцам). Размеры экспериментальных точек на рис. 2 и 3 примерно соответствуют ошибкам измерений (в процессе эксперимента измерялась темпе-

ратура медной подложки, на которую приклеивались образцы). В представленных на рис. 1, 2, 3 результатах не учтен импульсный и средний нагрев образцов. Чтобы оценить температурный сдвиг спектров люминесценции за время импульса, были прописаны спектры в начале и в конце импульса возбуждения (в моменты времени, когда



Р и с. 2. Зависимость максимума спектра катодолуминесценции от температуры ($j = 15 \text{ A/cm}^2$)



Р и с. 3. Зависимость максимума спектра катодолуминесценции от температуры: 1 - $j = 0,9 \text{ A/cm}^2$; 2 - $j = 5 \text{ A/cm}^2$; 3 - $j = 19 \text{ A/cm}^2$

значение светового импульса составляло половину от максимального). Полученные данные показали, что импульсный нагрев образцов не превышает 15 градусов при $j = 20 \text{ А/см}^2$, а средний нагрев — 5 градусов. Поэтому в представленных результатах учет нагрева образца приводит к сдвигу экспериментальных точек вправо по шкале температур не больше, чем на 20 градусов. Спектры катодолуминесценции и фотолуминесценции /7/, по-видимому соответствуют одному и тому же переходу в CdCr_2Se_4 . В отличие от /7/, перегибы в области температуры Кюри 130 К на графиках зависимости максимума спектра катодолуминесценции от температуры появляются при $j > 10 \text{ А/см}^2$, а также обнаружены перегибы в области 200 К при $j < 10 \text{ А/см}^2$, и сдвиги спектров катодолуминесценции при изменении мощности возбуждения (рис. 1 — 3). Следует отметить, что при увеличении плотности тока электронного пучка от $0,5 \text{ А/см}^2$ до 20 А/см^2 спектр смещается на 21 нм, что, примерно, на порядок превышает сдвиг спектров из-за теплового нагрева. Исследование кинетики катодолуминесценции показало, что импульс излучения с точностью 10 нс повторяет импульс тока пучка.

Естественно предположить, что центром люминесценции в CdCr_2Se_4 , как и в кристаллах рубина, является ион Cr^{3+} в октаэдрическом окружении анионов Se^{2-} /7/. В первом приближении оптические переходы можно рассматривать как переходы между уровнями незаполненной 3d оболочки в поле лигандов окружения. Люминесценция в CdCr_2Se_4 , по-видимому, генетически связана с люминесценцией на уровнях ионов Cr^{3+} в рубине. Отличия в характере люминесценции в CdCr_2Se_4 от люминесценции в рубине обусловлены взаимодействием соседних ионов хрома и существованием зоны проводимости и валентной зоны вблизи уровней Cr^{3+} . Согласно /6/, возбужденное состояние иона Cr^{3+} находится в резонансе с зонным спектром. Это может значительно уменьшать время релаксации экситона из возбужденного состояния и приводить к рождению неравновесных носителей. Следовательно, возбуждение таких экситонов должно вызывать одновременно фотопроводимость и люминесценцию, причем квантовый выход люминесценции тем больше, чем меньше фотопроводимость. В работе /4/ пики на спектральной зависимости фотопроводимости выше края поглощения идентифицировались с переходами на Cr^{3+} (положение одного из пиков $\sim 1,8 \text{ эВ}$ примерно совпадает с энергией наблюдаемой люминесценции). В связи с тем,

что в кристалле магнитные ионы расположены строго периодически, возбужденные состояния ионов хрома будут экситонами (типа экситонов Френкеля). Вследствие слабого взаимодействия внутренних $3d$ электронов соседних ионов Cr^{3+} , экситоны следует считать сильно локализованными. При увеличении мощности накачки увеличивается вероятность взаимодействия такого экситона с неравновесными электронами в зоне проводимости. Это взаимодействие может приводить к изменению энергии локализованного экситона и, следовательно, к смещению спектров люминесценции при увеличении или уменьшении мощности возбуждения электронным пучком.

В заключение авторы выражают благодарность Э. Л. Нагаеву и А. И. Надеждинскому за обсуждение экспериментальных результатов, С. А. Беляеву за проведение рентгеновского микроанализа образцов.

Поступила в редакцию
10 июня 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. З. Метфессель, Д. Маттис, Магнитные полупроводники. "Мир", М., 1972 г; Э. Л. Нагаев, Физика магнитных полупроводников. "Наука", М., 1979 г.
2. G. Harbeke, H. W. Lehman, Sol. St. Commun., 8, 1281 (1970).
3. S. G. Stoyanov, M. N. Jliev, S. P. Stoyanova, Phys. Status Solidi (a) 30, 133 (1975).
4. S. G. Stoyanov, M. N. Jliev, S. P. Stoyanova, Sol. St. Commun., 18, 1389 (1976).
5. М. Ш. Ерухимов, С. Г. Овчинников, ФТТ, 21, 359 (1979).
6. С. Г. Овчинников, И. С. Эдельман, Г. Дустмурадов, ФТТ, 21, 2927 (1979).
7. В. Г. Веселачо и др., Письма в ЖЭТФ, 30, 335 (1974).