

- [1] Immersi A.A., Janelli L. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **91**, 39 (1983).  
 [2] Акимов М.Н., Безруков О.Ф., Струц А.В. Вестн. ЛГУ. Сер. физ., **4**, 24 (1984).  
 [3] Katon J.E., Feairheller W.R. Spectroch. Acta **21**, 1, 195 (1965).  
 [4] Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П.П. Теория колебательных спектров молекул. М. (1960). 354 с.  
 [5] Шабанов Е.Ф., Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Спиридонов В.П. ЖЭТФ **75**, 7, 1926 (1978).

Физика твердого тела, том 38, № 4, 1996  
 Solid State Physics, vol. 38, N 4, 1996

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnCr_2S_4$

© Л.Л.Голик, З.Э.Кунькова, Т.Г.Аминов\*, Г.Г.Шабунина\*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
 141120 Фрязино, Московская обл., Россия

\*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,  
 101000 Москва, Россия  
 (Поступило в Редакцию 27 сентября 1995 г.)

Соединение  $ZnCr_2S_4$  принадлежит к числу магнитных полупроводниковых шпинелей  $ACr_2X_4$  ( $A = Cd, Zn, Hg$ ;  $X = S, Se$ ), которые проявляют нетривиальные оптические свойства в области края поглощения [1]. Это связано с близостью энергий начала межзонных переходов и внутривалентных  $d-d$ -переходов в ионе  $Cr^{3+}$  и с сильной зависимостью энергетического спектра носителей заряда от магнитного упорядочения. В четырех соединениях этого класса при понижении температуры наблюдается сильный аномальный «красный сдвиг» края поглощения, а в  $CdCr_2S_4$  — аномальный «голубой сдвиг» [2]. Сведения о спектре поглощения  $ZnCr_2S_4$  отсутствуют. В данной работе представлены результаты исследований края оптического поглощения и фотопроводимости (ФП) монокристаллов  $ZnCr_2S_4$ .

Монокристаллы  $ZnCr_2S_4$  были получены из раствора в расплаве и представляли собой октаэдры с размером ребра  $\sim 0.15-0.2$  см. Поглощение исследовалось на пластинках толщиной  $\sim 20 \mu m$ , полученных шлифовкой и полировкой монокристаллов. Для фотоэлектрических измерений на грани монокристаллов серебряной пастой наносились контакты, расстояние между контактами составляло  $\sim 0.1$  см. Темновое удельное сопротивление кристаллов при комнатной температуре было  $\sim 10^7 \Omega \cdot cm$ . При измерениях ФП к образцу прикладывалось напряжение до 100 В, излучение модулировалось с частотой  $489 s^{-1}$ . В качестве спектрального прибора использовался монохроматор SPM-2, в качестве измерительного — фазочувствительный нановольтметр «Unipal-232b». Зависимость фототока от напряжения была линейной.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$ , измеренные для разных температур в интервале  $T = 80-295$  К, представлены на рис. 1. При определении  $\alpha$  учитывалось отражение от поверхностей пластинки с коэффициентом отражения 0.25. В исследуемом

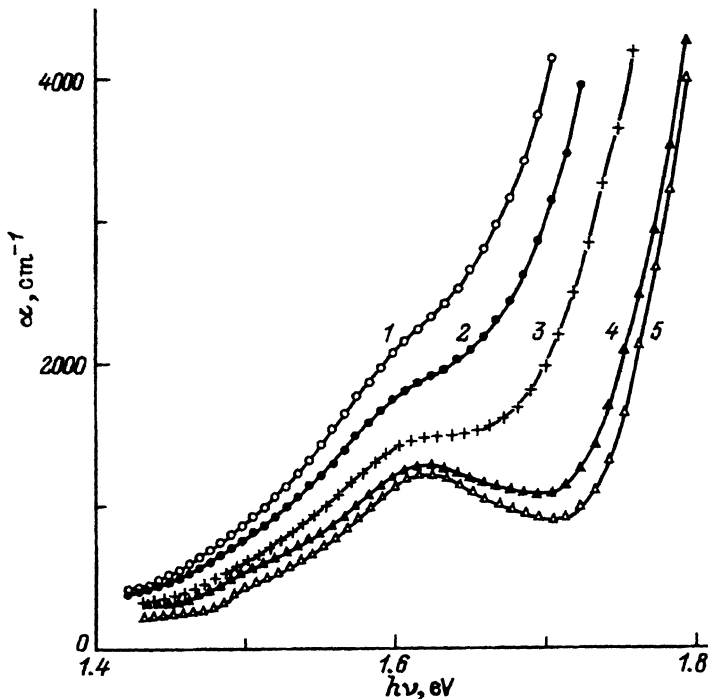


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения монокристаллов  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ .

$T$  (K): 1 — 293, 2 — 250, 3 — 190, 4 — 105, 5 — 80.

диапазоне энергий зависимость  $\alpha(h\nu)$  является суперпозицией участка резкого роста поглощения, сдвигающегося при понижении температуры в сторону высоких энергий, и полосы с не зависящим от температуры положением максимума при  $h\nu \approx 1.62$  eV. Понижение температуры приводит к появлению на низкоэнергетическом крыле этой полосы особенности с  $h\nu \approx 1.5$  eV. Спектральная зависимость фототока, измеренная при комнатной температуре, приведена на рис. 2. Наблюдаются два максимума с энергиями 1.76 и 2.07 eV и перегиб вблизи 1.6 eV. При понижении температуры ФП уменьшалась и ниже 150 K не регистрировалась.

Температурное поведение края поглощения  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  подобно поведению края относительно толстых ( $\approx 40 \mu\text{m}$ ) образцов  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  [3]. Энергия максимума полосы поглощения (1.62 eV) в спектре  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  и ее интенсивность близки к соответствующим параметрам полосы в спектре  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , которая была отнесена к переходу  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g} + {}^2E_g$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$  [4,5]. Поскольку ион  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  находится в одинаковом анионном окружении, величины расщеплений в кристаллическом поле состояний иона  $\text{Cr}^{3+}$  в этих соединениях должны быть близки. Поэтому обсуждаемую полосу в спектре  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  можно отнести к переходу  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g} + {}^2E_g$ . Интенсивность этой полосы в спектре  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  сильно уменьшается с понижением температуры. В  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  в исследованном температурном интервале интенсивность рассматриваемой полосы заметно не изменяется. Возможно, это различие связано

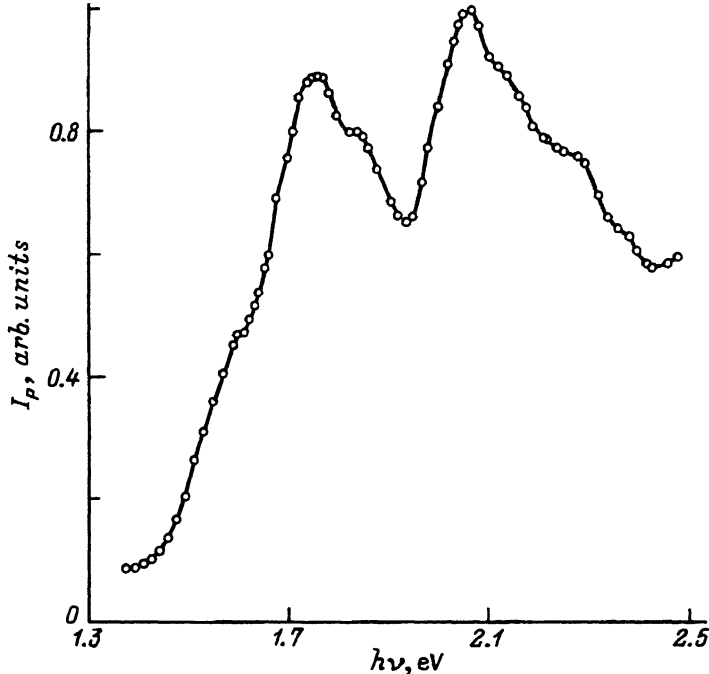


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  при  $T = 293 \text{ K}$ .

с разницей температур и типов магнитного упорядочения [2]. Появление перегиба вблизи  $1.5 \text{ eV}$ , возможно, связано с разрешением тонкой структуры линии  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}, {}^2E_g$ . С другой стороны, этот перегиб может быть обусловлен примесным поглощением.

Исследования, выполненные на пленках и тонких монокристаллах  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  [6,7], показали, что наблюдавшийся в [3] участок резкого роста поглощения представляет собой низкоэнергетическое крыло более интенсивной полосы, обусловленной переходом  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . Межзонное поглощение в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  начинается при  $h\nu \approx 2.1 \text{ eV}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) [6,8]. Участок резкого роста в спектре поглощения  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  может быть связан либо, как в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , с переходом  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ , либо с межзонным переходом. Отметим, что постоянная решетки в  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  меньше, чем в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , поэтому смещение края межзонного поглощения к меньшим по сравнению с  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  энергиям маловероятно. Энергии особенностей на спектральной зависимости ФП  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  совпадают с энергиями максимумов ФП в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , измеренной при  $T = 77 \text{ K}$  [8]. Эти максимумы были отнесены к переходам  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}, {}^2E_g$  ( $1.61 \text{ eV}$ ),  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ( $1.76 \text{ eV}$ ) и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  ( $2.1 \text{ eV}$ ) в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ . Поскольку энергии внутрицентровых переходов слабо зависят от температуры, особенности в спектре ФП  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  могут быть вызваны этими же переходами. Диаграмма энергетических уровней, объясняющая возможность возникновения ФП при внутрицентровых возбуждениях, предложена в [8]. Предполагается, что существует не прямой абсолютный минимум зоны проводимости, а энергии внутрицентровых переходов превышают ширину прямой щели. В этом случае электрон с возбужденного уровня иона

$\text{Cr}^{3+}$  может перейти на лежащие ниже уровни зоны проводимости, а образовавшаяся на ионе  $\text{Cr}^{3+}$  дырка может заполняться электроном, перешедшим с потолка валентной зоны или с заполненного акцепторного уровня.

Если обсуждаемый участок резкого роста поглощения на зависимости  $\alpha(h\nu)$  обусловлен межзонным переходом, то с этим переходом связан также максимум на спектральной зависимости  $\Phi\Pi$  с  $h\nu \approx 1.76\text{eV}$ , а максимум с энергией  $2.07\text{eV}$  соответствует особенности на спектральной зависимости комбинированной плотности состояний.

### Список литературы

- [1] Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М. (1979). 423 с.
- [2] Белов К.П., Третьяков Ю.Д. и др. Магнитные полупроводники-халькогенидные шпинели. М. (1981). 300 с.
- [3] Harbeke G., Pinch H. Phys. Rev. Lett. **17**, 21, 1090 (1966).
- [4] Wittekoek S., Bongers P.F. Solid State Commun. **7**, 23, 1719 (1969).
- [5] Wittekoek S., Rinzema G. Phys. Stat. Sol. (b) **44**, 2, 849 (1971).
- [6] Berger S., Ekstrom L. Phys. Rev. Lett. **23**, 26, 1499 (1969).
- [7] Голик Л.Л., Кунькова З.Э., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г. ФТТ **29**, 3, 928 (1987).
- [8] Larsen P.K., Wittekoek S. Phys. Rev. Lett. **29**, 24, 1597 (1972).

*Физика твердого тела, том 38, № 4, 1996*  
*Solid State Physics, vol. 38, N 4, 1996*

## НЕСТАЦИОНАРНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ ДВУХ ТИПОВ В КРИСТАЛЛАХ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

© С.В.Горбунов, С.В.Кудяков, В.Ю.Яковлев, А.В.Кружалов

Уральский политехнический институт,  
620002 Екатеринбург, Россия  
(Поступило в Редакцию 6 октября 1995 г.)

Гипотеза о существовании в оксиде бериллия двух типов автолокализованных экситонов (АЛЭ) предложена ранее [1,2] на основе детального исследования природы широкополосной люминесценции кристаллов  $\text{BeO}$ . Информация относительно электронной структуры триплетного состояния одного из АЛЭ (в дальнейшем АЛЭ<sub>1</sub>) в  $\text{BeO}$  была получена в результате исследования при 80 К компонента кинетики затухания нестационарного (transient) оптического поглощения, совпадающего по температурно-временным свойствам с триплетной люминесценцией  $6.7\text{eV}$  АЛЭ<sub>1</sub> [3]. В данной работе изучен эффект термоактивированного перехода из триплетного состояния АЛЭ<sub>1</sub> в триплетное состояние другого АЛЭ (в дальнейшем АЛЭ<sub>2</sub>), позволивший установить связь полос нестационарного оптического поглощения и триплетной люминесценции  $4.6\text{eV}$  АЛЭ<sub>2</sub>. Проведено сравнение характеристик нестационарного (переходного) оптического поглощения двух типов АЛЭ в кристаллах  $\text{BeO}$ .

Исследования выполнялись на номинально чистых кристаллах  $\text{BeO}$ , выращенных из раствора оксида бериллия в расплаве вольфрамата