

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ GaSe, ЛЕГИРОВАННЫХ И ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

Ю. П. Гнатенко, Ю. И. Журко, П. А. Скубенко

При легировании кристалла примесью Mn наблюдается примесная полоса, обусловленная излучательной рекомбинацией между 4G - и 6S -состояниями иона Mn^{2+} . Неоднородное распределение примеси при концентрациях ≥ 0.5 вес.% приводит к образованию антиферромагнитно-упорядоченных кластеров. В результате обменного взаимодействия спинов носителей, образующих экситон, и локализованных магнитных моментов ионов Mn^{2+} происходит образование ферронных состояний.

В интеркалированных Mn кристаллах излучение происходит из локализованных экситонных состояний в результате как прямых, так и непрямых оптических переходов.

Наличие слабой ван-дер-ваальсовой связи между кристаллическими слоями GaSe обуславливает введение примесных атомов как в слоевое, так и межслоевое пространство путем легирования или интеркалирования. В настоящей работе проведено исследование низкотемпературных спектров фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов селенида галлия, легированных (GaSe : Mn) и интеркалированных (GaSe<Mn>) марганцем с целью получения сведений об особенностях внедрения примесных атомов и их влиянии на экситонный спектр и образование собственных структурных дефектов.

1. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 5145 \text{ \AA}$) кристаллов GaSe : Mn (0.5 вес.%) при $T = 4.5 \text{ K}$. Излучение в коротковолновой области спектра (5870—6050 \AA) обусловлено излучательной рекомбинацией прямых и непрямых свободных и связанных экситонов, а широкая полоса с максимумом на 6200 \AA связана с наличием в кристалле собственных структурных дефектов [1]. Интенсивная широкая полоса с максимумом на 6730 \AA в случае специально нелегированных кристаллов, а также содержащих другие примеси элементов группы железа (Co, Ni, Cr, Fe) ранее в спектрах ФЛ GaSe не наблюдалась [2].

Отличительной особенностью данных спектров по сравнению со спектром чистого кристалла GaSe является зависимость энергетического положения линии излучения в области прямого свободного экситона от места возбуждения кристалла. Так, для кристаллов GaSe : Mn наблюдаются области, для которых энергетическое положение $I_{\text{свс}}$ -линии¹ $\lambda = 5877 \text{ \AA}$ (кривая 3) совпадает с положением экситонной линии ФЛ в случае чистого GaSe хорошего качества [1]. Для некоторых других областей кристалла положение экситонной линии ФЛ несколько смещено в длинноволновую область спектра (кривые 1, 2). Максимальное смещение экситонной линии ФЛ соответствует $\lambda = 5881 \text{ \AA}$ ($I_{\text{лэс}}$ -линия). Аналогичное

¹ $I_{\text{свс}}$ — свободные экситонные состояния, $I_{\text{лэс}}$ — локализованные экситонные состояния.

смещение проявляется также и для линий ФЛ прямых связанных экситонов. Длинноволновое смещение связанных экситонов сопровождается сильным уменьшением интенсивности ФЛ в области прямого свободного экситона.

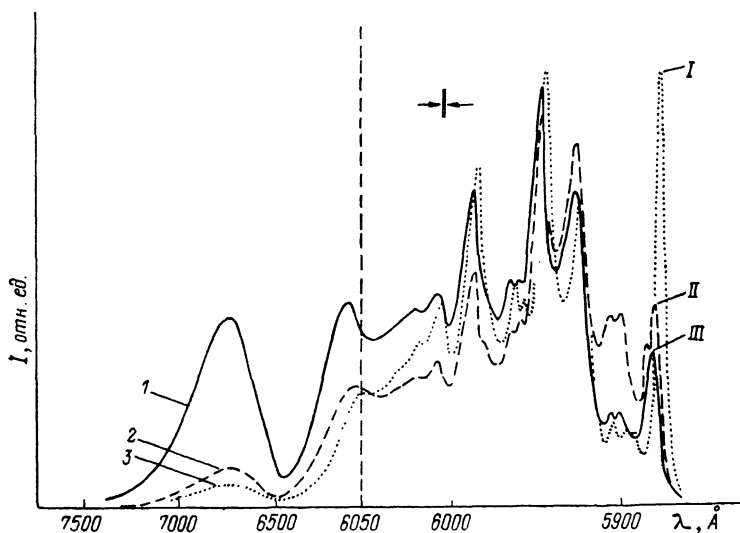


Рис. 1. Спектры ФЛ GaSe : Mn (0.5 вес.%) при $T=4.5$ К в зависимости от места возбуждения по кристаллу.

$I - \lambda=5877.5$, $II - 5879$, $III - 5881 \text{ \AA}$.

При концентрации Mn ≤ 0.1 вес.% энергетическое положение максимумов линий ФЛ свободных и связанных экситонов соответствует их положению для нелегированных кристаллов и не зависит от места возбуждения. При этом интенсивности ФЛ «дефектной» полосы ($\lambda=6200 \text{ \AA}$)

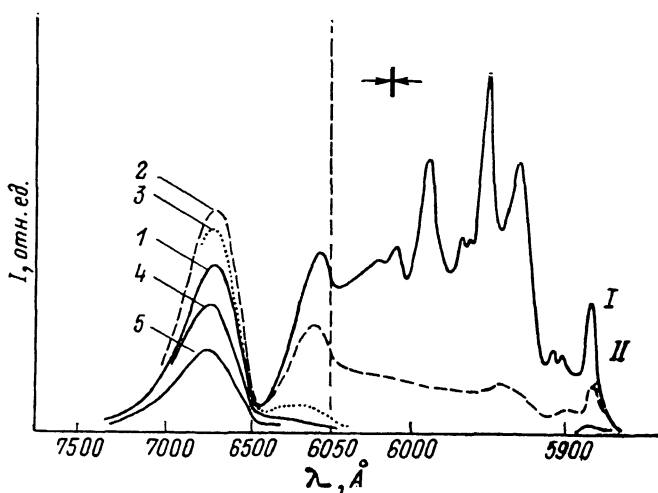


Рис. 2. Спектры ФЛ GaSe : Mn (0.5 вес.%) от областей с повышенным содержанием Mn.

$1 - 4.5$, $2 - 10$, $3 - 30$, $4 - 45$, $5 - 60$ К. $I - \lambda=5881$, $II - 5880 \text{ \AA}$.

[¹] и примесной полосы ($\lambda=6730 \text{ \AA}$) являются слабыми. Увеличение содержания Mn ≥ 0.5 вес.% приводит к сильному уменьшению интенсивности линии ФЛ свободного экситона, а затем и к полному ее исчезновению. Такая зависимость сопровождается ростом интенсивностей полос с $\lambda=6200$ и 6730 \AA .

Исследования спектров экситонного поглощения кристаллов GaSe специально нелегированных, легированных и интеркалированных Mn показали [3], что энергетическое положение линии поглощения ($n=1$)

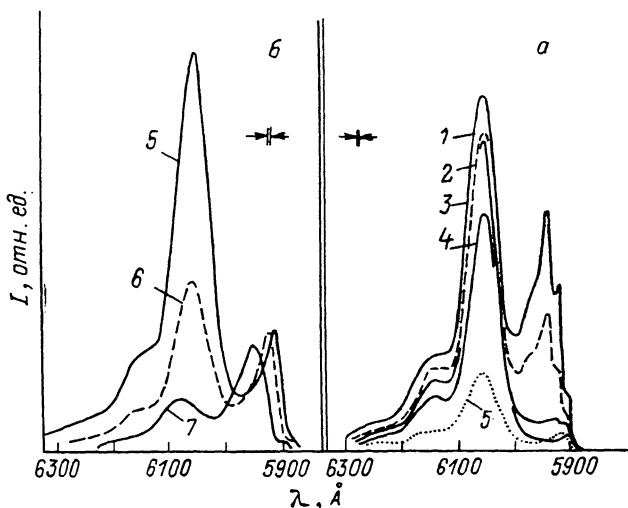


Рис. 3. Спектры ФЛ GaSe<Mn>.

1 — 4.5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 45, 6 — 60, 7 — 80 К. б: кривые 5—7 приведены с увеличением в 5 раз.

прямого свободного экситона для трех указанных кристаллов совпадает и при $T=4.5$ К соответствует $\lambda=5877$ Å.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ кристаллов GaSe : Mn (0.5 вес. %) в интервале температур $T=4.5-60$ К от областей кристалла, соответствующих кривой 1 рис. 1. При повышении температуры наблюдается резкое уменьшение интенсивности линий излучения связанных экситонов, а также «дефектной» полосы. В случае примесной полосы при повышении температуры до 10 К происходит рост ее интегральной интенсивности. Интенсивность примесной полосы превышает ее значение при $T=4.5$ К в области температур < 30 К, т. е. до тех пор, пока в спектре ФЛ проявляется «дефектная» полоса (рис. 2, кривая 3).

Спектры ФЛ кристаллов GaSe, интеркалированных Mn, представлены на рис. 3. В данном случае линии ФЛ связанных экситонов заметно уширены, а линия ФЛ прямого свободного экситона при $T=4.5$ К не проявляется. При повышении температуры до 30 К (кривая 4) в спектре ФЛ исчезают линии излучения прямых связанных экситонов, незначительно уменьшается интенсивность широких полос. Затем происходит резкое уменьшение интенсивности этих полос и при $T=60$ К начинает проявляться прямой свободный экситон и его TO -фононное повторение (кривая 7).

На рис. 4 представлены температурные зависимости энергетического положения и полуширины (H) экситонных линий ФЛ $I_{\text{свс}}$ (1, 1') и $I_{\text{звс}}$ (2, 2') для кристаллов GaSe : Mn (0.5 вес. %). Для $I_{\text{свс}}$ -линии излу-

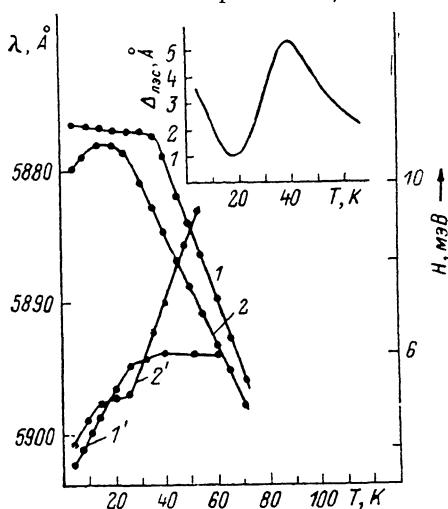


Рис. 4. Энергетическое смещение и уширение с ростом температуры линий излучения $I_{\text{свс}}$ (1, 1') и $I_{\text{звс}}$ (2, 2') соответственно.

чения ход температурной зависимости энергетического положения максимума такой же, как и для чистого кристалла GaSe [1]. Для $I_{\lambda_{\text{эс}}}$ -линии излучения в области $T=4.5\div 20$ К наблюдается коротковолновое смещение, а при дальнейшем повышении температуры в длинноволновую. Температурная зависимость длинноволнового смещения $I_{\lambda_{\text{эс}}}$ -линии излучения относительно $I_{\lambda_{\text{сэс}}}$ -линии представлена на вставке рис. 4. Существенно отличается также ход температурной зависимости полуширин $H(T)$ этих линий.

2. Обсуждение

1. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что при концентрации марганца ≥ 0.5 вес. % в спектре ФЛ кристаллов GaSe : Mn проявляется «дефектная» полоса. Сильная зависимость интенсивности этой полосы для различных областей кристалла говорит о неравномерном внедрении примесных атомов в кристаллическую решетку GaSe.

Наличие узких линий излучения в экситонной области спектра указывает, что примесь Mn при концентрациях > 0.1 вес. %, неравномерно внедряясь в GaSe, не вызывает сильной деформации кристаллической решетки. Неравномерное распределение Mn по кристаллу приводит к возникновению областей с повышенной концентрацией Mn, где примесь в основном располагается в узлах кристаллической решетки. Согласно данным ЭПР [4, 5], такие области кристалла представляют собой кластерные образования ионов Mn^{2+} с антиферромагнитным упорядочением. Определенная деформация кристаллической решетки в областях с повышенной концентрацией Mn обусловлена сильным отличием ионных радиусов Mn^{2+} (0.91 Å) и Ga^{2+} (0.63 Å). Результатом такой деформации является возникновение «дефектной» полосы в спектрах ФЛ кристаллов GaSe : Mn, интенсивность которой определяется концентрацией Mn.

Зависимость интенсивности примесной полосы ($\lambda=6730$ Å) от интенсивности «дефектной» полосы в спектрах ФЛ (рис. 1) свидетельствует о том, что ее возникновение непосредственно связано с внедрением в GaSe примеси Mn. Энергетическое положение данной полосы ФЛ для кристаллов GaSe : Mn ($E_{\text{max}}=1.85$ эВ) позволяет заключить, что она, очевидно, обусловлена излучательной рекомбинацией между возбужденным 4G - и основным 6S -состояниями свободного иона Mn^{2+} [6]. Возбуждение ФЛ примесной полосы светом из области зона-зонных переходов свидетельствует об эффективной передаче возбуждения от кристаллической решетки GaSe к примесным ионам. Увеличение интенсивности примесной полосы ФЛ при $T < 30$ К, сопровождаемое уменьшением интенсивности «дефектной» полосы, очевидно, связано с тем, что при повышении температуры возрастает эффективность миграции возбуждения от кристаллической решетки к ионам Mn^{2+} . При этом происходит резонансное возбуждение ионов Mn^{2+} , поскольку спектральная область «дефектной» полосы ФЛ перекрывается с предполагаемой областью внутрицентрового поглощения. Подтверждением этого является то, что при возбуждении примесной полосы ФЛ из области прозрачности кристалла ($\lambda_{\text{возб}}=6328$ Å) рост ее интегральной интенсивности при $T < 30$ К не наблюдается. Отсутствие примесной ФЛ при возбуждении $\text{K}g^+$ лазером ($\lambda_{\text{возб}}=6471$ Å) показывает, что энергии такого кванта недостаточно для осуществления внутрицентрового поглощения иона Mn^{2+} . Следует полагать, что поглощение, обусловленное внутрицентровыми переходами иона Mn^{2+} в кристалле GaSe, следует ожидать в спектральной области < 6450 Å (положение коротковолнового края примесной полосы ФЛ).

2. При больших концентрациях Mn (0.1—0.5 вес. %) в GaSe наряду с деформацией кристаллической решетки в областях с повышенной концентрацией примеси проявляется также зародышеобразование кристаллических фаз, отличных по структуре от GaSe и приводящих в дальнейшем

к росту поликристаллического вещества [4]. Такие изменения кристаллической решетки должны приводить к деформациям энергетических зон, что обычно характерно для полупроводниковых твердых растворов замещения [7] и зависит от степени растворимости атомов, замещающих одну из компонент кристалла. Результатом такой деформации является образование хвостов плотности локализованных экситонных состояний (ЛЭС), которые отделены от делокализованных экситонных состояний порогом подвижности [7]. Время локализации экситонов в ямах потенциального рельефа обычно меньше времени излучательной рекомбинации. Поэтому для таких кристаллов при низких температурах наблюдается излучение ЛЭС. Следует полагать, что наблюдаемое длинноволновое смещение линии излучения в области прямого свободного экситона (рис. 1) связано с проявлением излучательной рекомбинации ЛЭС. Величина смещения $I_{\text{лэс}}$ -линии ФЛ определяется протяженностью в глубь запрещенной зоны хвоста плотности ЛЭС и поэтому отличается для областей с различной концентрацией Mn.

Для областей кристалла с магнитным упорядочением ионов Mn^{2+} длинноволновое смещение экситонных линий ФЛ может быть также обусловлено наличием обменного взаимодействия между спинами электрона и дырки, связанных в экситоне, и локализованными магнитными моментами Mn^{2+} , т. е. проявлением эффекта магнитного полярона для ЛЭС. Такой эффект ранее был обнаружен для экситонов, связанных на точечных дефектах в полумангнитных полупроводниках типа $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [8] (в данном случае учитывается также обменное взаимодействие с участием электрона или дырки, связанных с точечным дефектом). Следует полагать, что наблюдаемое в настоящей работе длинноволновое смещение линий ФЛ связанных экситонов, которое несколько отличается для разных линий, обусловлено эффектом магнитного полярона для связанных экситонов. Поскольку для кристаллов $\text{GaSe} : \text{Mn}$ (0.5 вес. %) характерно образование областей с антиферромагнитным упорядочением ионов Mn^{2+} [4], то в данном случае поляронный эффект следует рассматривать как образование ферронов, впервые предложенных для антиферромагнитных полупроводников [9]. Обменное взаимодействие носителей с локализованными магнитными моментами ионов Mn^{2+} приводит к возникновению в антиферромагнитных областях кристалла $\text{GaSe} : \text{Mn}$ ферромагнитного упорядочения в пределах сферы кристалла, определяемой боровским радиусом экситона или носителей, локализованных на точечных дефектах.

Степень магнитного упорядочения вследствие спиновых корреляций носителей и ионов Mn^{2+} , а поэтому величина уменьшения энергии экситонных состояний, сильно зависит от температуры. Это приводит к коротковолновому смещению экситонных линий ФЛ при повышении температуры. Для областей кристалла с пониженной концентрацией примеси коротковолновое смещение $I_{\text{свэс}}$ -линии ФЛ при $T < 20$ К не наблюдается. Энергетическое положение ЛЭС относительно состояний свободных экситонов определяется относительным смещением $I_{\text{лэс}}$ - и $I_{\text{свэс}}$ -линий излучения. Представленная на вставке рис. 4 температурная зависимость такого смещения $\Delta_{\text{лэс}}$ является немонотонной функцией. Уменьшение величины $\Delta_{\text{лэс}}$ в области температур < 15 К, как отмечалось выше, связано с проявлением феронных состояний для ЛЭС. Характер зависимости $\Delta_{\text{лэс}}(T)$ в области $T > 20$ К требует рассмотрения особенностей миграции возбуждений ЛЭС, проведенных в [7] для случая полупроводниковых твердых растворов.

Согласно [7], вероятность передачи возбуждения между ЛЭС больше вероятности их излучательной рекомбинации и поэтому излучение происходит с длинноволнового крыла хвоста плотности ЛЭС. Эффективность миграции возбуждения между ЛЭС зависит от плотности этих состояний, температуры и уровня возбуждения. Скорость диффузии возбуждения определяется размером волновой функции $R_{\epsilon} = \hbar / (6M\epsilon)^{1/2}$, где M — трансляционная масса экситона; ϵ — энергия, отсчитываемая от дна экситонной зоны в сторону отрицательных значений. При $T = 4.2$ К

термализация ЛЭС, как показано для полумангнитных полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [10], не является полной, а локализация экситонов более быстрой, чем для немагнитных твердых растворов вследствие магнитополяронного эффекта [11]. Поэтому дополнительная локализация ЛЭС для кристаллов $GaSe : Mn$ из-за возникновения в них ферронного состояния происходит в основном для ЛЭС с малой энергией локализации ϵ , обладающих большой плотностью состояний. Такая дополнительная локализация уменьшает размеры волновой функции R_e и тем самым затрудняет спектральную миграцию ЛЭС.

При повышении температуры > 20 К ферронное состояние для ЛЭС в значительной мере разрушается, что способствует увеличению скорости спектральной диффузии. Поэтому можно полагать, что наблюдаемое увеличение значения $\Delta_{,sc}$ в области температур 20—40 К вызвано увеличением скорости миграции возбуждения ЛЭС и установлением их полной термализации с излучением межслоевых низкочастотных изгибных и оптических колебаний. При более высоких температурах плавное уменьшение величины $\Delta_{,sc}$ связано с тем, что в данном случае, как и для твердых растворов полупроводников $Cd_{1-x}Zn_xS$ [7], эффективными в процессе миграции возбуждения ЛЭС становятся процессы с поглощением низкочастотных колебаний, т. е. происходит передача возбуждения от глубоких ЛЭС к более мелким.

Усиление спектральной миграции возбуждения ЛЭС происходит также в области температур 4.5—20 К с излучением низкочастотных колебаний. Этому процессу способствует увеличение плотности ЛЭС вследствие термической ионизации связанных экситонов в последующей их локализации. Однако возможное длинноволновое смещение ЛЭС значительно меньше величины коротковолнового смещения, связанного с уменьшением их дополнительной локализации вследствие спиновой корреляции носителей и ионов Mn^{2+} .

3. В спектрах ФЛ кристаллов $GaSe$, интеркалированных Mn , отсутствует полоса излучения, обусловленная внутрицентровыми переходами ионов Mn^{2+} . Это связано с тем, что в данном случае примесные атомы располагаются в межслоевом пространстве кристаллов $GaSe$. В результате такого внедрения примесных атомов происходит сильная деформация кристаллической решетки. Об этом свидетельствует отсутствие в спектре ФЛ при $T=4.5$ К линии излучения прямого свободного экситона, а также сильное уширение линий излучения связанных экситонов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Гнатенко Ю. П., Ковалюк З. Д., Скубенко П. А., Журко Ю. И. ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 445—449.
- [2] Гнатенко Ю. П., Ковалюк З. Д., Скубенко П. А. УФЖ, 1982, т. 27, № 6, с. 838—842.
- [3] Гнатенко Ю. П., Журко Ю. И., Ковалюк З. Д. ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 1921—1927.
- [4] Ищенко С. С., Окулов С. М., Абдуллаев Г. Б. и др. ФТТ, 1975, т. 17, № 6, с. 1794—1796.
- [5] Коновалов В. И., Ищенко С. С., Окулов С. М. ФТТ, 1980, т. 22, № 6, с. 1842—1844.
- [6] Гнатенко Ю. П., Журко А. И. УФЖ, 1985, т. 30, № 6, с. 843—845.
- [7] Суслина Л. Г., Федоров Д. Л., Арешкин А. Г., Мелехин В. Г. ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3215—3219.
- [8] Golnik A., Ginter J., Gaj J. A. J. Phys. C, 1980, vol. 16, N 31, p. 6074—6084.
- [9] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
- [10] Nurmiko A. V. J. Lumin., 1985, vol. 30, p. 355—368.
- [11] Wong K. S. J. Phys. C, 1986, vol. 19, N 35, p. 4829—4834.