

Магнитные и оптические свойства кристаллов фосфида индия, легированных иттербием

© Н.Т. Баграев, В.В. Романов*, В.П. Савельев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: impurity.dipole@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 февраля 2005 г.

В окончательной редакции 21 июня 2005 г.)

Взаимосвязанность магнитных и оптических свойств кристаллов фосфида индия, легированных иттербием, исследуется в условиях локального магнитоупорядочения и компенсации спиновых корреляций электрон-колебательным взаимодействием. Анализ полученных температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости и спектров фотолюминесценции показывает, что примесный магнетизм кристаллов $\text{InP}(\text{Yb})$ обусловлен наличием антиферроупорядоченных квазимолекул Yb_2O_3 , которые переходят в ферроупорядоченное состояние вблизи мелких доноров, захватывая на себя донорный электрон, либо на конкурентной основе образуют области спонтанной намагниченности — связанные спин-поляроны. Причем в обоих случаях значения констант s - f -обмена, определенные из температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости, аномально велики, по-видимому, из-за эффективной компенсации спиновых корреляций электрон-колебательным взаимодействием. Кроме того, вследствие s - f -обмена в запрещенной зоне фосфида индия формируется обменно-связанный глубокий уровень ферроупорядоченной квазимолекулы Yb_2O_3 , возникновение которого стимулирует Оже-рекомбинацию неравновесных носителей, ответственную за усиление внутрицентральной фотолюминесценции ионов Yb^{3+} .

PACS: 75.20.Ck, 75.30.Cr, 78.20.-e

1. Введение

Взаимосвязанность магнитных и оптических свойств полупроводниковых кристаллов, содержащих примеси элементов с незаполненными d - и f -оболочками, в значительной степени зависит от локального магнитоупорядочения и компенсации спиновых корреляций электрон-колебательным взаимодействием (ЭКВ) [1–8]. В полной мере примесный магнетизм проявился в процессе изучения кристаллов фосфида индия, легированных редкими землями (РЗЭ) [9–16].

Результаты исследований ЭПР [9] и фотолюминесценции [10–16] позволили заключить, что иттербий, занимая позицию галлия в катионном узле, может формировать в кристалле фосфида индия центры замещения с тетраэдрической симметрией окружения, чему, в частности, способствует наименьший из всех атомов ряда ионный радиус. Кроме того, сверхтонкая структура спектра ЭПР позволяет надежно идентифицировать наличие одноатомных центров иттербия. Однако спектры ЭПР, идентифицирующие центры тетраэдрической симметрии [9], содержащие одиночные атомы иттербия, наблюдались в дендритных кристаллах с достаточно большой концентрацией примеси, полученных с помощью растворо-расплавной, сравнительно низкотемпературной, технологии. Причем максимальная амплитуда сигнала ЭПР регистрировалась непосредственно после получения легированных кристаллов. С течением времени процессы распада твердого раствора при комнатной температуре приводили к искажениям формы линий ЭПР и уменьше-

нию их амплитуды. Поэтому физико-химические свойства редких земель, например их исключительно высокая химическая активность как раскислителей, а также корреляции в распределении примесей лантаноидов по кристаллу с кислородом, серой и другими остаточными примесями, обнаруженные при использовании метода ВИМС [7,17], показывают, что формирование центров, содержащих одиночные ионы РЗЭ, в кристаллах $\text{InP}(\text{Yb})$ является, скорее, исключением, нежели правилом.

Указанное выше позволяет предположить, что термодинамически равновесным в фосфиде индия будет твердый раствор иттербия, состоящий из квазимолекулярных центров Ln_2O_3 (КМРЦ), внутри которых, как и в кремнии [7,8,18,19], пары атомов РЗЭ связаны обменным антиферромагнитным взаимодействием через валентные электроны остаточных примесей. В свою очередь центры, содержащие одиночные атомы иттербия, по-видимому, наблюдаются, когда полная концентрация РЗЭ превышает фон присутствующих в кристалле неконтролируемых примесей.

Магнитная $4f$ -оболочка иона РЗЭ, будучи экранированной $5p$ - и $5s$ -электронами, слабо искажается электрическим полем лигандов, поскольку основные состояния редкоземельных примесей практически не гибридизованы с зонными состояниями кристалла, а возбужденные гибридизованы слабо [9]. Поэтому наблюдаемые спектры внутрицентральной люминесценции, как правило, сформированы совокупностью узких линий (~ 1 nm) независимо от типа матрицы [10–16]. В то же время при-

существование даже самого „маленького“ из лантаноидов — иттербия, находящегося в катионном узле фосфида индия, должно приводить к низкосимметричным искажениям кристаллической решетки, что определяет тетраэдрическую симметрию примесного центра иттербия вряд ли единственно возможной. Действительно, изучение спектров внутрицентральной фотолюминесценции InP(Yb) позволило обнаружить тригональные центры иттербия с характерной структурой мультиплета ${}^2F_{5/2}$ [12,13], наличие которых впоследствии было подтверждено исследованиями эффекта Зеемана в сильных магнитных полях [16] и наблюдением ЭПР тригональных центров, содержащих одиночные атомы иттербия в дендритных кристаллах [20]. Тем не менее оставался открытым вопрос, содержат ли тригональные центры, обнаруженные в оптических исследованиях, одиночные атомы иттербия или их пары, которые могут быть описаны в рамках модели квазимолекулярного центра (КМРЦ). В настоящей работе для решения данной задачи использовалась регистрация температурных и полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости, поскольку поведение магнитного момента при изменении температуры и внешнего магнитного поля позволяет определить зарядовое и спиновое состояние точечных и протяженных дефектов в легированных полупроводниковых кристаллах.

2. Эксперимент

Исследуемые образцы выращивались из раствора-расплава, а также методом Бриджмена. Причем легирование редкоземельными элементами проводилось из расплава. Концентрация иттербия в кристаллах фосфида индия определялась методами спектрально-го и нейтронно-активационного анализа и составляла $10^{17} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Измерения статической магнитной восприимчивости кристаллов InP(Yb) производились методом Фарадея на установке MGD 312 FG в магнитных полях до 15 kG.

Значения статической магнитной восприимчивости определялись из соотношения

$$\chi(T, B) = \frac{F(T, B)}{m \cdot B \cdot dB/dz}, \quad (1)$$

где $\chi(T, B)$ имеет размерность $[\chi] = \text{см}^3/\text{г}$, m — масса образца (в наших измерениях она составляет 0.1–0.3 г). Величина силы $F(T, B)$, действующей на исследуемый образец при включении сильно неоднородного магнитного поля, измерялась с помощью точных электромеханических весов, входящих в состав установки. Градиент магнитного поля был направлен вертикально вниз вдоль нити подвеса (z -ось).

Калибровка установки и определение значений $B \frac{dB}{dz}$ производились в отдельном опыте при комнатной температуре с использованием в качестве эталона кристалла InP с известным значением магнитной восприимчиво-

сти: $\chi_{\text{dia}} = -313 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$. Измеренное таким образом значение $B \frac{dB}{dz}$ было в пределах $\leq 2 \cdot 10^7 \text{ CGSM units}$.

Определение значения индукции внешнего магнитного поля в месте нахождения образца осуществлялось с помощью датчика Холла, а также из полевой зависимости магнитной восприимчивости χ_{para} образцов CdF₂(Mn) при температуре $T = 4.2 \text{ К}$.

Установка MGD 312 FG позволяет проводить измерения в интервале температур от 3.2 до 300 К. Образцы помещались в кварцевую чашку, подвешиваемую на тонкой кварцевой нити к весам. Весы вместе с образцом заключались в герметичную оболочку, полость которой перед началом измерений вакууммировалась и затем заполнялась газообразным гелием до давления $\sim 200 \text{ Torr}$, чтобы обеспечить необходимый теплообмен образца со стенками полости, поддерживаемыми при заданной температуре. Охлаждение стенок полости, где находился исследуемый образец, производилось регулируемым потоком паров жидкого гелия, принудительно отбираемых из сосуда Дьюара, с термостатированием при заданной температуре. Температура измерялась с помощью термисторов, закрепленных на стенке внутренней полости криостата. Калибровка термисторов осуществлялась с точностью до сотых долей Кельвина с помощью газового термометра с использованием азота, водорода и гелия.

Измерения статической магнитной восприимчивости кристаллов InP(Yb) производились в два этапа. Сначала проводилось калибровочное измерение пустой кварцевой чашки при различных температурах во всем диапазоне используемых магнитных полей. Затем аналогично измерялась статическая магнитная восприимчивость исследуемого образца. Результаты калибровочных измерений магнитной восприимчивости кварцевой чашки вычитались из данных измерений образца.

Чувствительность установки MGD 312 FG при измерении значений статической магнитной восприимчивости была не хуже $10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$. Погрешности в определении величины $\chi(T, B)$ обусловлены погрешностью весов установки (порядка нескольких микрограмм) и неточностью помещения образца в одну и ту же область неоднородного магнитного поля при смене образца с частичной разборкой установки. При этом основную погрешность в абсолютное значение восприимчивости вносило измерение массы образца, производимое на аналитических весах АДВ-200.

3. Магнитные свойства кристаллов фосфида индия, содержащих точечные центры иттербия

Слабый парамагнетизм кристаллов InP(Yb), проявляющийся в температурных зависимостях статической магнитной восприимчивости (рис. 1 и 2), находит объяснение в рамках отмеченной выше модели электрически неактивного КМРЦ Ln₂O₃ (рис. 3) [8,19]. Причем поведение магнитной восприимчивости в области от-

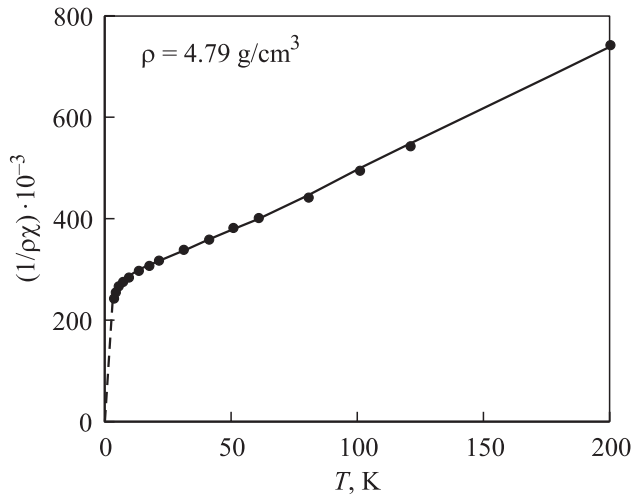


Рис. 1. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов InP(Yb) при статистически равномерном распределении редкоземельной примеси по объему. Кристаллы выращены по методу Бриджмена; иттербий вводился в процессе роста кристалла из расплава. Точки — эксперимент. Сплошная кривая — расчет по формуле (2). Штриховая кривая — расчет с учетом вклада ферроупорядоченных КМРЦ по формуле (3).

носительно высоких температур хорошо описывается выражением вида [8]

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{3kT} \cdot \frac{\sum_I I(I+1) \exp\left[-\frac{a}{2kT} I(I+1)\right]}{\sum_I \exp\left[-\frac{a}{2kT} I(I+1)\right]}, \quad (2)$$

где a — постоянная антиферромагнитного обменного взаимодействия атомов РЗЭ через валентные электроны кислорода, N и I — концентрация и спин КМРЦ.

Следует отметить, что хорошее согласие расчетных зависимостей с данными эксперимента наблюдается при аномально больших значениях постоянной a , составляющих десятые доли eV, хотя типичные значения постоянных обменных магнитных взаимодействий, как правило, не превышают тысячных долей eV [1,2]. Подобная аномалия указывает на важную роль ЭКВ, которое в значительной степени компенсирует спиновые и зарядовые корреляции на центрах [5,6]. При более детальном анализе „высокотемпературного“ участка температурной зависимости статической магнитной восприимчивости, представленной на рис. 1, можно обнаружить, что постоянная a испытывает некоторую дисперсию, которая, по-видимому, связана с наличием в кристалле InP(Yb), помимо пар иттербия, заметного числа КМРЦ, состоящих из антиферроупорядоченных четверок атомов иттербия. Кроме того, уменьшение средней концентрации иттербия практически не влияет на доминирование КМРЦ в кристаллах InP(Yb), на которое указывает отсутствие температурной зависимости магнитной восприимчивости в области температур выше 80 К (рис. 2).

Таким образом, поведение температурных зависимостей магнитной восприимчивости свидетельствует, что центром РЗЭ, определяющим магнитные свойства исследуемых кристаллов, по-видимому, является КМРЦ типа Yb₂O₃. Причем в области высоких температур формирующие его редкоземельные атомы могут проявлять парамагнитные свойства, если энергия их теплового движения превышает энергию обменного взаимодействия. При понижении температуры начинает доминировать антиферромагнитный обмен атомов РЗЭ через валентные электроны кислорода, который может проявиться в относительно высоких температурах вследствие компенсации зарядовых и спиновых корреляций электрон-колебательным взаимодействием [5,8].

При низких температурах важную роль начинает играть локализация свободных электронов на мелких донорах, что должно приводить к увеличению парамагнетизма кристаллов InP(Yb). Однако очевидно, что суммарный вклад магнитных моментов атомов мелких доноров в величину статической магнитной восприимчивости пренебрежимо мал, поскольку их концентрация, как правило, не превышает $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. В то же время присутствие электрона, локализованного на мелком доноре, играет ключевую роль в формировании магнитных свойств исследуемых кристаллов.

Известно, что, если КМРЦ попадает в орбиту электрона, локализованного на мелком доноре, этот электрон индуцирует s - f -обмен антиферроупорядоченных редкоземельных атомов, вследствие чего происходит их переход в ферроупорядоченное состояние, сопрово-

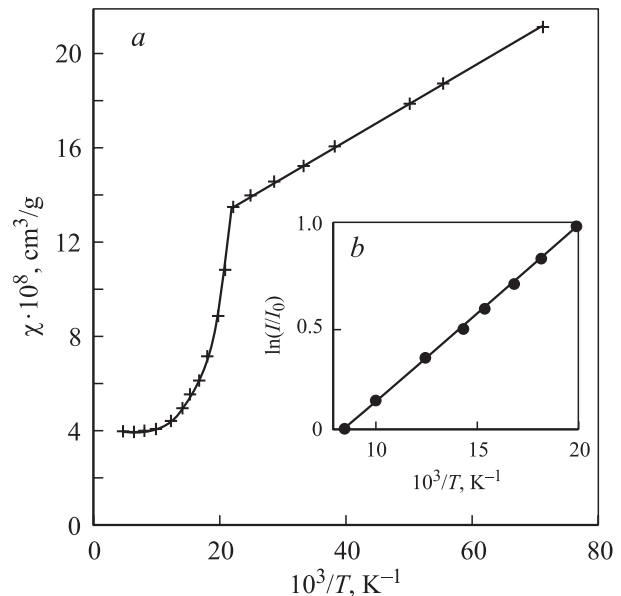


Рис. 2. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости дендритных кристаллов InP(Yb), легированных иттербием в процессе роста. Точки — эксперимент. Сплошная кривая — расчет по формуле (7). На вставке — температурная зависимость намагниченности, индуцируемой формированием спин-поляронов.

ждающийся захватом донорного электрона на КМРЦ (рис. 3, *b* и 4) [7,8,18,19]. Типичным мелким донором с энергией активации 6 meV в фосфиде индия является кремний, находящийся в кристалле в позиции индия. Соответствующий этой энергии боровский радиус донорного электрона составляет примерно 15 nm [11–13,16]. Поэтому *s-f*-обмен, трансформирующий переход КМРЦ из антиферро- в ферроупорядоченное состояние, начинает вносить вклад в величину статической магнитной восприимчивости при достаточно низких температурах, когда электрон локализуется на мелком доноре (рис. 1). Следует отметить, что наблюдаемые температурные зависимости статической магнитной восприимчивости свидетельствуют о статистически равномерном распределении иттербия в исследуемых кристаллах, т.е. об отсутствии значительного числа областей, в пределах которых в орбиту мелкого донора попадает более одного КМРЦ. Другими словами, демонстрируется формирование системы слабозаимодействующих ферроупорядоченных КМРЦ или суперпарамагнетика [21].

Аналитически вклад ферроупорядоченных КМРЦ в магнитную восприимчивость InP(Yb) может быть учтен дополнительно выражением, аналогичным закону Кюри [8], которое хорошо описывает экспериментальную температурную зависимость (рис. 1).

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{3kT} \cdot \frac{\sum_I I(I+1) \exp\left[-\frac{a}{2kT} I(I+1)\right]}{\sum_I \exp\left[-\frac{a}{2kT} I(I+1)\right]} + \frac{\mu_B^2 g^2}{3kT} \{N[I(I+1) - I'(I'+1)] + N_d I'(I'+1)\}, \quad (3)$$

где N и I — концентрация и спин КМРЦ, N_d и I' — концентрация и спин мелкого донора, участвующего в образовании ферроупорядоченного КМРЦ.

Поскольку ЭКВ играет важную роль, захват донорного электрона на КМРЦ должен сопровождаться изменением пространственного положения атомов иттербия в рамках модели тригонального центра, которые смещаются вдоль кристаллографического направления [111] приблизительно на 1 Å каждый, компенсируя таким образом электрон-электронное взаимодействие (рис. 3 и 4). Причем подобная взаимосвязанность зарядовых/спиновых и ЭКВ, как правило, приводит к очень малому сечению процессов захвата носителей тока [6,18]

$$\frac{1}{\tau_{\text{capt}}} = \sigma_0 \cdot \langle v \rangle \cdot N \cdot K = \frac{1}{\tau_0} \cdot K, \quad (4)$$

где $\langle v \rangle$ — среднеквадратичная скорость теплового движения носителей тока в кристалле, N — концентрация КМРЦ, σ_0 — дипольное сечение захвата, $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ s — типичное время захвата электрона на мелкий донор, K — туннельный фактор [6], отражающий взаимосвязанность ЭКВ с зарядовым и спиновыми корреляциями вследствие наличия локальной фононной моды. В частности, для обменно-связанной

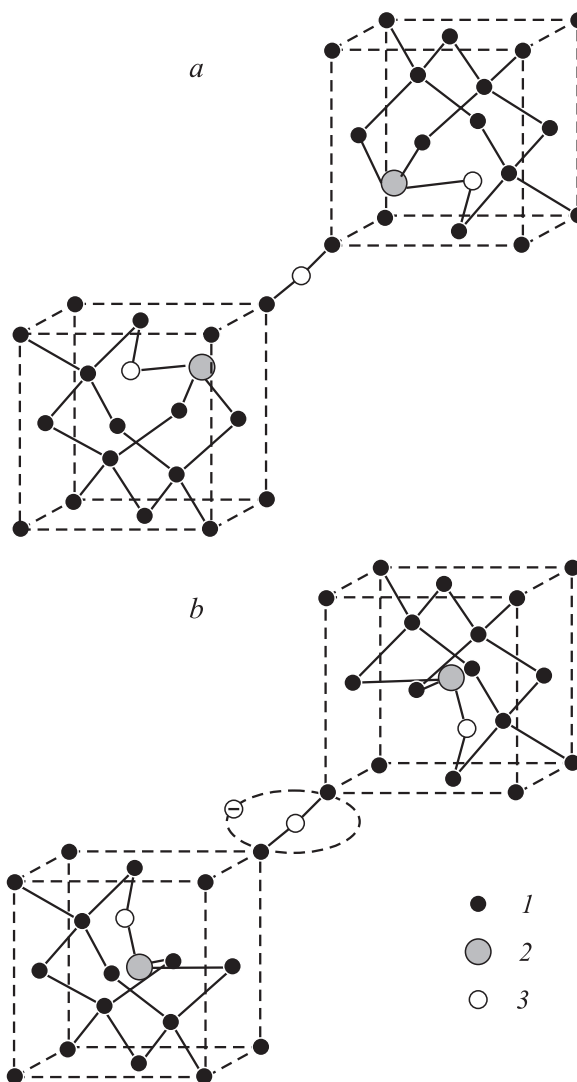


Рис. 3. Схематическое изображение квазимолекулярного тригонального редкоземельного центра Ln_2O_3 в антиферроупорядоченном (*a*) и ферроупорядоченном (*b*) состоянии. 1 — атомы основной решетки, 2 — редкоземельные атомы, 3 — атомы кислорода.

пары, поведение которой может быть описано в рамках концентрации отрицательной корреляционной энергии (рис. 5), $K \sim 10^{-8} \ll 1$ [6].

Предложенная модель образования ферроупорядоченного КМРЦ хорошо согласуется с результатами электрических измерений, демонстрирующими рост удельного сопротивления в образце InP(Yb) с понижением температуры, который, по-видимому, обусловлен образованием обменно-связанного глубокого уровня в запрещенной зоне фосфида индия. Причем энергия глубокого уровня электрона, локализовавшегося при переходе с мелкого донора на КМРЦ, ~ 0.18 eV оказалась численно равна значению константы *s-f*-обменного взаимодействия (рис. 1).

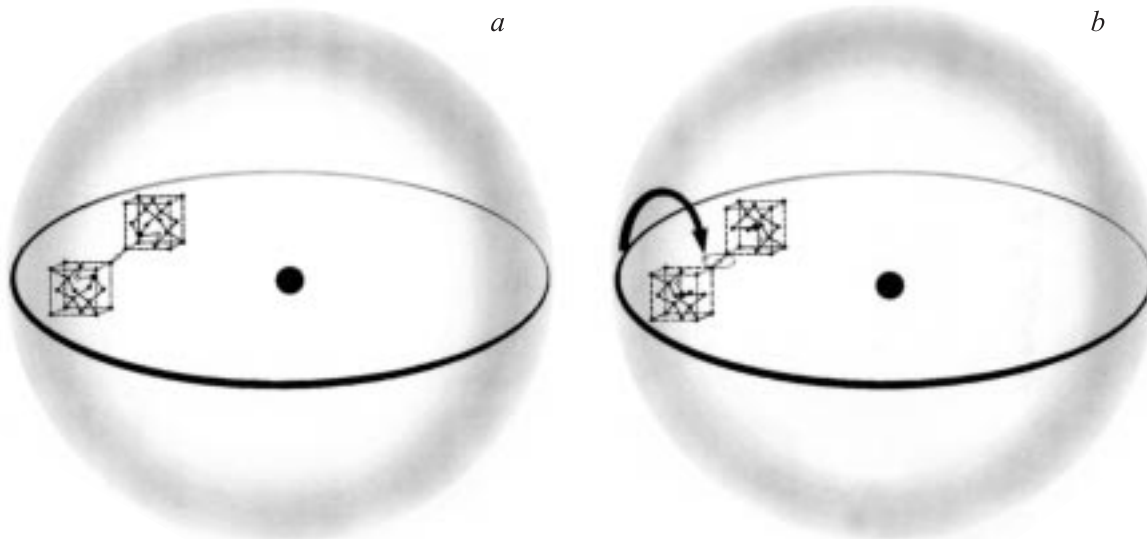


Рис. 4. Схематическое изображение процесса захвата электрона мелкого донора на редкоземельный центр, который индуцируется s - f -обменным взаимодействием.

4. Процессы локального магнитоупорядочения в кристаллах $\text{InP}(\text{Yb})$

Кристаллы фосфида индия, содержащие магнитные примеси в большой концентрации ($n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$), представляют собой полумагнитные полупроводники, для которых характерны процессы локального магнитоупорядочения [2,7,8,21–23]. Важно отметить, что высокая концентрация редкой земли может достигаться как по кристаллу в целом, так и в локальных областях, образующихся из-за неравномерности распределения введенной примеси в силу различных, в том числе и технологических причин.

Подобное локальное магнитоупорядочение обусловлено участием электронов мелких доноров в процессах s - f -обмена центров РЗЭ, который начинает конкурировать с образованием одиночных ферроупорядоченных КМРЦ, если в орбиту электрона, локализованного на мелком доноре, попадает порядка 8–10 редкоземельных центров [7]. В этом случае в полумагнитном полупроводниковом кристалле возникают области локального магнитоупорядочения — спин-поляроны (рис. 6), которые, так же как и одиночные КМРЦ, определяют взаимосвязанность магнитных, электрических и оптических свойств с ЭКВ [5–8]. Следует отметить, что локализованные на мелких донорах спин-поляроны ранее наблюдались в кремнии [7,8], а затем в кристаллах $A^{II}B^{VI}$, легированных марганцем [22,24].

В процессе образования спин-поляронов, локализованных на мелких донорах в $\text{InP}(\text{Yb})$, антиферроупорядоченные КМРЦ переходят вследствие косвенного s - f -обмена через электроны мелких доноров в ферромагнитное состояние, формирование которого сопро-

вождается увеличением энергии ионизации донорного электрона. Причем энергия сформировавшегося глубокого уровня спин-полярона, локализованного на мелком доноре, определяется константой s - f -обмена [7,8].

Из указанного выше следует, что при прочих равных условиях образование одиночного ферроупорядоченного КМРЦ энергетически более выгодно, чем спин-полярона. Тем не менее эти процессы конкурентно способны благодаря тому, что вероятность захвата электрона с мелкого донора на антиферроупорядоченный КМРЦ значительно уступает вероятности его локализации при формировании спин-полярона, которая практически определяется дипольным временем захва-

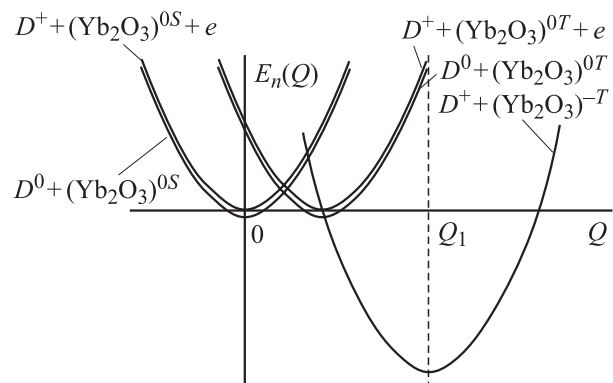


Рис. 5. Адиабатические потенциалы квазимолекулярного центра Yb_2O_3 , ферроупорядоченного вблизи мелкого донора вследствие s - f -обменного взаимодействия. D^+ , D^0 — ионизованное и нейтральное состояния мелкого донора; $(\text{Yb}_2\text{O}_3)^{0S}$ и $(\text{Yb}_2\text{O}_3)^{0T}$ — КМРЦ в антиферромагнитном и ферромагнитном состоянии соответственно; $(\text{Yb}_2\text{O}_3)^{-T}$ — КМРЦ в ферромагнитном состоянии с захваченным электроном с мелкого донора.

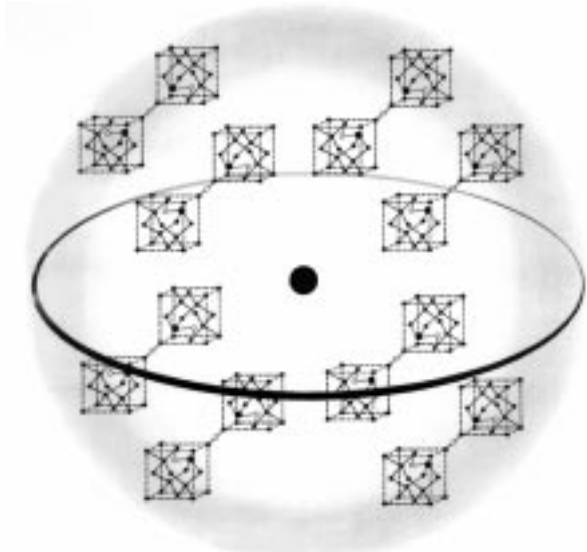


Рис. 6. Схематическое изображение спин-полярона, локализованного на мелком доноре.

та (τ_0) электрона на мелкий донор: $1/\tau_{\text{capt}} = 1/\tau_0 \cdot K$, где $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с, $K \approx 1$. Поэтому температурная зависимость магнитной восприимчивости исследованных кристаллов InP(Yb) (рис. 2) может быть условно разделена на три температурных интервала. В области высоких температур основной вклад в магнитную восприимчивость вносят КМРЦ. При понижении температуры кривая магнитной восприимчивости отражает процесс формирования областей локального магнитоупорядочения — спин-поляронов, локализованных на мелких донорах, и, наконец, на низкотемпературном участке приведенной зависимости проявляется суперпарамагнетизм образца, обусловленный упорядочением магнитных моментов спин-поляронов во внешнем магнитном поле.

Значения энергии спин-полярона и плотности волновой функции могут быть найдены путем решения уравнения Шредингера для электрона, захваченного на мелкий донор и участвующего в обменном взаимодействии окружающих его КМРЦ [7]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{sp} - \frac{e^2}{\epsilon r} \psi_{sp} + \frac{a}{L} N \langle L \rangle S \psi_{sp} = E \psi_{sp}, \quad (5)$$

где ψ_{sp} — волновая функция спин-полярона, a — константа обменного взаимодействия, величину которой можно оценить из температурной зависимости магнитной восприимчивости; N — концентрация КМРЦ внутри боровского радиуса мелкого донора; L — спин магнитной примеси; $\langle L \rangle$ — среднее значение спина КМРЦ; S — спин донорного электрона.

Средний спин КМРЦ находим, считая, что он связан с поляризацией КМРЦ в магнитном поле, создаваемом

электроном, локализованным на мелком доноре [7]

$$\langle L \rangle = \left(L + \frac{1}{2} \right) \text{cth} \left\{ \frac{L + 1/2}{L} \frac{a}{kT} |\psi(r)|^2 \langle S \rangle \right\} - \frac{1}{2} \text{cth} \left\{ \frac{1}{2L} \frac{a}{kT} |\psi(r)|^2 \langle S \rangle \right\}, \quad (6)$$

где $\psi(r)$ — радиальная часть волновой функции донорного электрона.

Приведенные соотношения (5)–(7) позволили рассчитать энергию связи спин-полярона, принимая во внимание значение константы s - f -обменного взаимодействия 0.18 eV. Полученное значение 10 meV, как оказалось, численно равно энергии активации температурной зависимости магнитной восприимчивости исследуемого кристалла InP(Yb), которая изменяется в диапазоне температур 120–40 К по экспоненциальному закону (рис. 2). Ниже 40 К данный образец InP(Yb) проявляет суперпарамагнитные свойства, поскольку взаимодействие между областями спонтанной поляризации — спин-поляронами — пренебрежимо мало. Поэтому при низких температурах поведение магнитной восприимчивости исследуемого кристалла InP(Yb) (рис. 2) хорошо описывается с помощью расчетной зависимости, аналогичной (3) [7,8,19]

$$\chi = \frac{\mu_B^2 g^2 |J|^2 N_F}{3kT} + \frac{2N\mu_B^2 g^2 \sum_I I(I+1) \exp \left[-\frac{a}{2kT} I(I+1) \right]}{3kT \sum_I \exp \left[-\frac{a}{2kT} I(I+1) \right]}, \quad (7)$$

где N и I — концентрация и спин КМРЦ, N_F и J — концентрация и момент спин-полярона, локализованного на мелком доноре

$$|J| = \int \langle L \rangle N d^3 r = 4\pi N \int_0^b \langle L \rangle r^2 dr. \quad (8)$$

Следует отметить, что энергия связи спин-полярона, локализованного на мелком доноре кремния (см.(5)), рассчитывалась в рамках теории возмущений [7]. При этом возникали определенные трудности, связанные с устойчивостью уравнения Шредингера в условиях, когда исходная энергия мелкого донора (6 meV) была близка по величине к вкладу, вносимому спиновой частью в полную энергию связи локализованного спин-полярона (10 meV). Тем не менее данная проблема была решена с помощью численных методов, разработанных в [7] для расчета энергии связи свободных и связанных спин-поляронов в полумагнитных полупроводниках.

5. Оптические свойства кристаллов InP(Yb), обусловленные присутствием ферроупорядоченных КМРЦ и спин-поляронов, локализованных на мелких донорах

Прямым экспериментальным подтверждением существования связанного спин-полярона в кристаллах InP(Yb) наряду с представленными температурными зависимостями магнитной восприимчивости являются результаты оптических исследований кристаллов фосфида индия, легированных иттербием методом ионной имплантации [12]. Причем вывод о существовании спин-полярона следует как из характерных особенностей эмиссионных спектров кристаллов InP(Yb) до проведения термообработки, на ее промежуточных стадиях (450°C) и после отжига при температуре 750°C, так и из анализа структуры спектра внутрицентральной фотолюминесценции редкоземельного центра (рис. 7). В эмиссионном спектре кристаллов, не прошедших термообработку или отжигавшихся при температурах ниже 400°C, присутствует только широкая бесструктурная полоса с максимумом вблизи 1.35 eV. Внутрицентровую люминесценцию иона Yb³⁺ в таких кристаллах зарегистрировать не удалось [12]. При отжиге кристаллов по мере повышения температуры термообработки сначала „возгораются“ линии внутрицентральной люминесценции (рис. 7, *a*), а затем их интенсивность растет, и после тридцатиминутного отжига при температуре 750°C интенсивность люминесценции иона Yb³⁺ возрастает более чем в 600 раз (рис. 7, *b*). В результате термообработки широкая эмиссионная полоса сдвигается в область

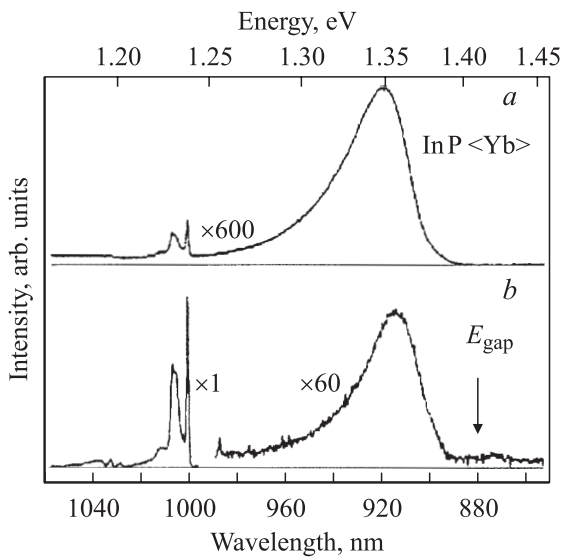


Рис. 7. Фотоэмиссионные спектры ($T \sim 6$ К) кристаллов фосфида индия, легированных иттербием методом ионной имплантации [12,13]: *a* — после термообработки в течение 30 min при $T = 450^\circ\text{C}$, *b* — после термообработки в течение 30 min при $T = 750^\circ\text{C}$.

больших энергий и отстоит от края зоны проводимости примерно на 50 meV, что соответствует излучательной рекомбинации, идущей через уровень мелкого донора. Следует отметить, что спектр возбуждения внутрицентральной люминесценции коррелирует со спектром возбуждения люминесценции донорно-акцепторных пар $h\nu \geq 1.36$ eV [15], которые, по-видимому, вносят основной вклад в формирование бесструктурной эмиссионной полосы после термообработки при 750°C (рис. 7, *b*).

Тем не менее структура спектров фотолюминесценции и изменение эмиссионных свойств изучаемых кристаллов InP(Yb) под воздействием термообработки могут быть объяснены в рамках модели КМРЦ. При этом следует учитывать, что в процессе ионной имплантации локальная концентрация редкой земли в приповерхностном слое кристалла фосфида индия может достигать высоких значений ($n > 10^{19}$ cm⁻³), создавая тем самым благоприятные условия для образования областей локального магнитоупорядочения, которые реализуются при понижении температуры посредством *s-f*-обмена через электрон мелкого донора. Как отмечалось выше, уровень мелкого донора, участвующего в образовании спин-полярона, будет „заглубляться“, что в оптических измерениях может привести к сдвигу эмиссионной полосы, связанной с процессами излучательной рекомбинации через уровень мелкого донора, в сторону меньших энергий.

Действительно, широкая бесструктурная эмиссионная полоса с максимумом вблизи 1.35 eV (рис. 7, *a*), по-видимому, обусловлена оптическими переходами между спин-поляроном, локализованным на мелком доноре, и акцептором, поскольку величина ее сдвига, обнаруженного при термическом отжиге (рис. 7, *b*), подтверждается результатами, полученными из решения уравнения Шредингера (5), и полностью согласуется с определенным из измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости значением энергии связи спин-полярона (рис. 2). Следует также отметить относительно небольшую эффективность возбуждения внутрицентральной фотолюминесценции в образцах, прошедших термообработку при 450°C [12] что, безусловно, связано с большой разницей в энергиях возбуждения внутрицентральной люминесценции (1.24 eV) и позицией уровня спин-полярона (1.41 eV). При таком соотношении энергий резко снижается эффективность Оже-процесса возбуждения внутрицентральной люминесценции [15,18,19]

$$\begin{aligned}
 D_{sp}^0 + (\text{Yb}_2\text{O}_3)^0 + (e + h) \\
 \rightarrow (D_{sp}^{0*} + h) + h\nu_1 + (\text{Yb}_2\text{O}_3)^0 + e \\
 \rightarrow D_{sp}^+ + (\text{Yb}_2\text{O}_3)^{0*} + e \\
 \rightarrow D_{sp}^0 + (\text{Yb}_2\text{O}_3)^0 + h\nu_2, \quad (9)
 \end{aligned}$$

где $h\nu_1 \approx 1.41$ eV и $h\nu_2 \approx 1.24$ eV.

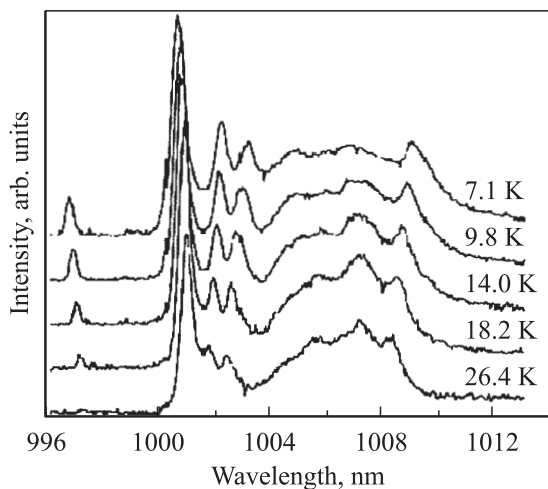


Рис. 8. Температурное гашение внутрицентральной фотолюминесценции кристаллов $\text{InP}(\text{Yb})$, выращенных методом Бриджмена и легированных из расплава.

Однако эффективность возбуждения как внутрицентральной люминесценции, так и люминесценции донорно-акцепторных пар (ДАП) повышается вследствие отжига при 750°C радиационных дефектов, возникающих в процессе ионной имплантации (рис. 7).

Кроме того, интенсивность излучательной рекомбинации через донорно-акцепторные пары в результате проведенной термообработки возрастает на порядок, а полоса сдвигается в сторону больших энергий ($\Delta E \sim 4 \text{ meV}$), если в состав ДАП входит мелкий донор, а не спин-полярон (рис. 7, *b*), в то время как внутрицентровая люминесценция усиливается в 600 раз. Данный результат свидетельствует о важной роли механизма резонансного возбуждения внутрицентральной люминесценции, проявляющегося в образцах, прошедших термообработку при 750°C . По-видимому, структурная перестройка, происходящая в процессе высокотемпературной термообработки, приводит к более равномерному распределению примеси в приповерхностном слое образца и тем самым способствует уменьшению числа и размеров областей, в пределах которых могут быть реализованы отмеченные выше условия для образования спин-поляронов [7,8]. В этом случае возрастает количество КМРЦ, ферроупорядоченных при низких температурах вблизи мелких доноров.

Как отмечено выше, переход КМРЦ в ферроупорядоченное состояние, сопровождающийся захватом донорного электрона, приводит к образованию обменно-связанного уровня в запрещенной зоне кристалла, значительно более глубокого ($E_c - 0.18 \text{ eV}$), чем уровень, обусловленный формированием спин-полярона на мелком доноре. Поэтому образующаяся при низких температурах донорно-акцепторная пара — мелкий донор + ферроупорядоченный КМРЦ — удовлетворяет требованиям для передачи энергии посредством Оже-процесса в f -оболочку лантаноида [19]. Действи-

тельно, при увеличении количества ферроупорядоченных КМРЦ резко возрастает интенсивность внутрицентральной люминесценции (рис. 7, *b*), что естественно связать с наличием в кристалле $\text{InP}(\text{Yb})$ эффективного канала возбуждения, поскольку положение обменно-связанного уровня относительно валентной зоны находится в резонансе с уровнями $4f$ -оболочки лантаноида ($E_g - 0.18 \text{ eV} \approx 1.24 \text{ eV}$).

К аналогичному выводу о том, что основной механизм возбуждения внутрицентральной люминесценции в $\text{InP}(\text{Yb})$ связан с присутствием ферроупорядоченных КМРЦ, приводит также сравнительный анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 1) и температурного гашения фотолюминесценции (рис. 8) в кристаллах, выращенных методом Бриджмена и легированных иттербием из расплава. Интенсивная внутрицентровая фотолюминесценция наблюдается в этих образцах в том же температурном диапазоне, внутри которого их магнитные свойства обусловлены системой слабовзаимодействующих ферроупорядоченных КМРЦ.

6. Заключение

Исследование температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости и спектров фотолюминесценции позволило изучить примесный магнетизм кристаллов $\text{InP}(\text{Yb})$, основной вклад в который вносят антиферроупорядоченные квазимолекулярные редкоземельные центры Yb_2O_3 .

Обнаружено, что при низких температурах квазимолекулы Yb_2O_3 , находящиеся вблизи мелких доноров, переходят в ферроупорядоченное состояние, захватывая на себя донорный электрон, либо на конкурентной основе образуют области спонтанной намагниченности — спин-поляроны, локализованные на мелком доноре.

Показано, что одиночные ферроупорядоченные квазимолекулы Yb_2O_3 и спин-поляроны, локализованные на мелких донорах, характеризуются в кристаллах $\text{InP}(\text{Yb})$ большими значениями констант s - f -обмена вследствие взаимосвязанности электрон-колебательного взаимодействия и спиновых корреляций и могут рассматриваться как аналоги метастабильных центров с отрицательной корреляционной энергией.

Обнаружено, что образование спин-поляронов, локализованных на мелких донорах, определяет фотоэмиссионные спектры кристаллов $\text{InP}(\text{Yb})$. Показано, что формирование в запрещенной зоне фосфида индия обменно-связанного уровня ферроупорядоченной квазимолекулы Yb_2O_3 стимулирует Оже-рекомбинацию неравновесных носителей, которая резко усиливает внутрицентровую фотолюминесценцию ионов Yb^{3+} .

Показано, что формирование спин-поляронов, локализованных на мелких донорах, приводит к суперпарамагнетизму кристаллов $\text{InP}(\text{Yb})$, который проявляется при низких температурах.

Список литературы

- [1] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [2] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 432 с.
- [3] В.Ф. Мастеров. ФТП **18**, 3(1984).
- [4] S.T. Pantelides. In: Deep centers in semiconductors / Ed. by S.T. Pantelides. Cordon & Breach, N.Y. (1986). P. 3.
- [5] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. Mat. Sci. Forum **10–12**, 435 (1986).
- [6] Н.Т. Баграев, А.И. Гусаров, В.А. Машков. ЖЭТФ **92**, 968 (1987).
- [7] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, И.А. Меркулов. ЖЭТФ **81**, 2160 (1981).
- [8] Н.Т. Баграев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 2331 (1983).
- [9] В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, К.Ф. Штельмах. ФТТ **25**, 1435 (1983).
- [10] В.А. Касаткин, В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, Б.Е. Саморуков, К.Ф. Штельмах. ФТП **16**, 173 (1982).
- [11] H. Ennen, U. Kaufmann, G. Pomrenke, J. Schneider, J. Windscheif, A. Axmann. J. Cryst. Growth **64**, 165 (1983).
- [12] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann. J. Appl. Phys. **57**, 2182 (1985).
- [13] G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider, J. Windscheif. Phys. Rev. B **31**, 7767 (1985).
- [14] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. Appl. Phys. Lett. **50**, 977 (1987).
- [15] В.А. Касаткин, В.П. Савельев. ФТП **18**, 1634 (1984).
- [16] I.D. Maat-Gersdorf, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan, P.C.M. Christianen, J.C. Maan. Mat. Res. Soc.: Rare earth doped semiconductors II / Ed. by G. Pomrenke. St-Francisco (1996). Vol. 422. P. 161.
- [17] L.F. Zakharenkov, V.V. Kozlovskii, A.T. Gorelenok, N.M. Shmidt. In: Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques / Eds M. Levinstein, M. Shur. John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1997). P. 239.
- [18] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, И.А. Меркулов, А.А. Лебедев, П. Юсупов. Письма в ЖЭТФ **32**, 212 (1980).
- [19] Н.Т. Баграев, Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. ФТП **30**, 1855 (1996).
- [20] В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штельмах, Л.Ф. Захаренков, И.Л. Лихолит, И.А. Терлецкий. ФТП **25**, 830 (1991).
- [21] C.P. Bean, J.D. Livingston. J. Appl. Phys. Suppl. **30**, 120S (1959).
- [22] С.М. Рябченко, Ю.Г. Семенов. ФТТ **26**, 3347 (1984).
- [23] A.V. Kavokin, K.V. Kavokin. Semicond. Sci. Technol. **8**, 191 (1993).
- [24] D. Heimann, P.A. Wolf, J. Warnock. Phys. Rev. B **27**, 4848 (1983).