

Люминесценция экситонов в эпитаксиальных пленках MnF_2 с ромбической структурой

© Н.С. Соколов, О.В. Анисимов, А.Г. Банщиков, С.В. Гастев, С. Dyroff*, R.J. Reeves*, X. Wang**, W.M. Yen***

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

* Department of Physics & Astronomy, University of Canterbury,
Christchurch, New Zealand

** Department of Physics, Georgia Southern University,
Statesboro, GA 30460 USA

*** Department of Physics & Astronomy, University of Georgia,
Athens, GA 30602 USA

E-mail: nsokolov@fl.ioffe.rssi.ru

Изучена низкотемпературная фотолюминесценция (ФЛ) эпитаксиальных пленок MnF_2 толщиной 100–300 nm с ромбической структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$. Основной сигнал в спектрах ФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом вблизи 575 nm и плавно затухающим длинноволновым крылом. В коротковолновой части основной полосы наблюдались относительно слабые спектральные особенности, обусловленные магنونными повторениями Mn^{2+} -экситонов, возмущенных примесями Mg и Ca. Обнаружен коротковолновый сдвиг этих особенностей на 12 nm относительно их положения в объемных кристаллах MnF_2 . Сдвиг может быть объяснен изменением кристаллического поля, в котором находятся ионы Mn^{2+} в ромбической фазе.

Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда DMR-9986693 (USA), Кантерберийского университета (Новая Зеландия), Национального научного фонда Швейцарии (N 7SUPJ062359) и Минпромнауки РФ.

В настоящее время наблюдается значительный интерес к магнитоупорядоченным тонким пленкам и многослойным гетероструктурам на их основе в связи с широкими возможностями их применения в магнитоэлектронике. Однако кристаллическая структура и физические свойства тонких пленок часто отличаются от объемных характеристик соответствующих материалов и необходимы обстоятельные исследования, чтобы выявить такие отличия. Очевидно, что влияние размерного фактора на свойства пленок необходимо исследовать, используя модельные, хорошо изученные соединения. К числу таких соединений относится MnF_2 с ярко выраженным антиферромагнитным упорядочением ниже 67 K, проявляющий интересные оптические свойства [1–5]. Присутствие ромбического кристаллического поля, а также спин-орбитальное и обменное взаимодействия приводят к расщеплению и смещению на 17 cm^{-1} возбужденного вырожденного уровня ионов Mn^{2+} (${}^4T_{1g}$) на два самых низких уровня, обозначаемых обычно как E_1 и E_2 . В результате сильного взаимодействия между соседними ионами Mn^{2+} оптическое возбуждение делокализуется в решетке ионов Mn^{2+} , распространяясь как экситон Френкеля. Важным результатом спектроскопического исследования MnF_2 является наблюдение спиновых волн или магنونных повторений полос E_1 , E_2 электронного поглощения. В поглощении экситон и магنون появляются одновременно, и их сильное взаимодействие приводит к перенормировке энергии магنونной полосы. В излучении возбуждения происходят поочередно, и перенормировка отсутствует.

При низких температурах MnF_2 обнаруживает сильную флуоресценцию, которая даже в очень чистых кристаллах главным образом связана с возмущенными примесями ионами Mn^{2+} . Энергетические уровни таких возмущенных ионов расположены ниже уровней ионов, находящихся в регулярном окружении; в результате этого происходит захват свободных экситонов. В ряде работ (см., например, [1,5]) наблюдались узкие линии, обусловленные излучательными экситонными и экситон-магنونными переходами с уровня E_1 ионов Mn^{2+} возмущенных положительно заряженными ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Zn^{2+} остаточных примесей.

При нормальных условиях объемные кристаллы MnF_2 имеют, как известно, тетрагональную структуру типа рутила. Кроме того, в [6] и других работах этих же авторов было показано, что при высоких температурах и давлениях фторид марганца может кристаллизоваться и в других фазах. Позднее было установлено, что первые три монослоя MnF_2 растут когерентно с псевдоморфной гетероэпитаксиальной подложкой $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ и наследуют ее кубическую кристаллическую структуру [7,8]. Совсем недавно было обнаружено [9,10], что методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) можно выращивать сравнительно толстые пленки (100–300 nm) MnF_2 в метастабильной ромбической фазе со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$. В настоящей работе приводятся результаты изучения низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ), а также спектров ее возбуждения для ромбической фазы фторида марганца.

1. Эксперимент

Эпитаксиальные слои фторида марганца выращивались в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН на исследовательской установке для МЛЭ фторидов [7]. На поверхности подложек Si(111), очищенных на воздухе химически, а затем термически в условиях сверхвысокого вакуума, были нанесены буферные слои CaF₂. Слой MnF₂ толщиной 40–50 nm после нанесения на CaF₂ при $T = 100^\circ\text{C}$ отжигался в течение 1–2 s при $T = 550^\circ\text{C}$. Такая процедура выращивания фторида марганца повторялась до получения пленок толщиной 100–200 nm. Приготовленные таким способом пленки покрывались защитным слоем CaF₂ толщиной до 10 nm. В таблице представлены характеристики выращенных и изученных в настоящей работе структур.

Основные технологические характеристики эпитаксиальных слоев MnF₂, исследованных в настоящей работе

Номер эпитаксиальной структуры	Технологическая характеристика слоя
961	30 nm, рост при 100°C, отжиг при 550°C, 75 nm, рост при 400°C
962	4 раза по (25 nm, рост при 100°C, отжиг при 550°C)
963	11 раз по (25 nm, рост при 100°C, отжиг при 550°C)

ФЛ измерялась при различных температурах с помощью оксфордского гелиевого криостата. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение Ar⁺ ионного лазера ($\lambda = 488 \text{ nm}$), плотность возбуждения составляла около 3 W/cm². Излучение ФЛ собиралось под прямым углом к поверхности образца и направлялось через оптоволоконную систему в спектрометр с фокусным расстоянием 0.3 m, сопряженный с CCD-камерой. Спектры возбуждения ФЛ измерялись с помощью непрерывного перестраиваемого лазера на красителе Coumarin 540.

2. Результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ пленок MnF₂ представляет собой асимметричную широкую полосу, расположенную вблизи 575 nm, с длинноволновым крылом, простирающимся до 700 nm. Полоса в пленке по форме очень похожа на полосу ФЛ в объемных кристаллах MnF₂, в которых эта полоса обусловлена фоновыми и магнанными переходами, связанными с подрешеткой ионов Mn²⁺ [1]. Это обстоятельство позволяет предположить, что природа спектров ФЛ в пленках и объемных кристаллах аналогична. На рис. 1 представлены низкотемпературные спектры ФЛ трех пленок и объемного монокристалла. Можно заметить сдвиг полосы в коротковолновую сторону примерно на 10 nm для пленочных образцов,

причем сдвиг максимален для более тонких пленок № 961 и 962.

На коротковолновом крыле основной полосы спектров ФЛ объемного MnF₂ и пленок в растянутой по длинам волн шкале можно видеть ряд узких линий (рис. 2). Эти линии в объемных кристаллах были ранее идентифицированы как излучение от Mn²⁺-ионов, возмущенных примесными катионами Mg²⁺ и Ca²⁺. В недавней работе по люминесценции пленок MnF₂ [11] такие линии не наблюдались, а на коротковолновом крыле основной полосы были разрешены лишь перегибы с несколько иными длинами волн. Такое различие в тонкой структуре спектров обусловлено, по-видимому, разными

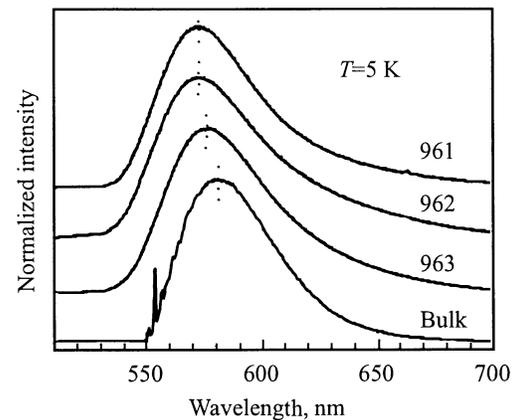


Рис. 1. Фотолюминесценция объемного монокристалла MnF₂ и эпитаксиальных пленок фторида марганца при температуре $T = 5 \text{ K}$. Числа около кривых соответствуют номерам эпитаксиальных структур (см. таблицу).

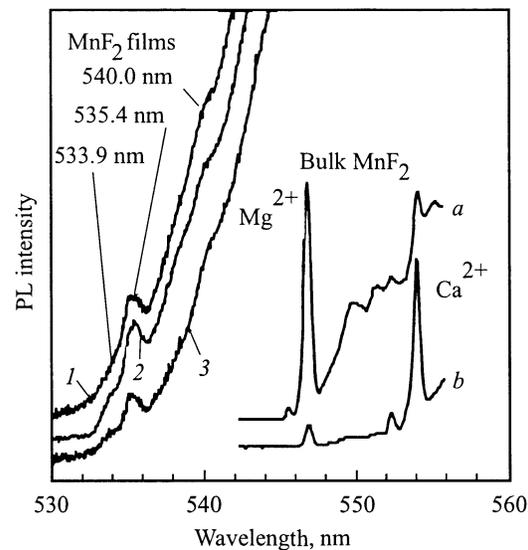


Рис. 2. Тонкая структура спектров фотолюминесценции эпитаксиальных пленок MnF₂ № 961 (1), 962 (2) и 963 (3) (слева) и линейчатая структура коротковолнового края основной полосы люминесценции объемного монокристалла MnF₂ при $T = 5 \text{ K}$ (a) и 15 K (b) (справа).

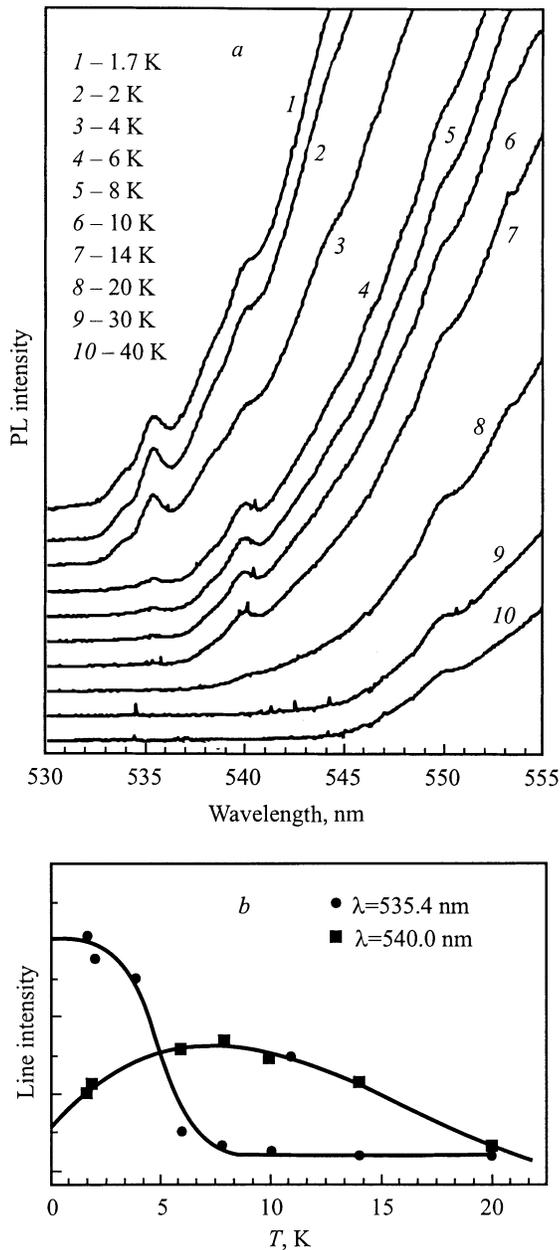


Рис. 3. Температурные зависимости спектра ФЛ в области коротковолнового края основной полосы для эпитаксиального слоя № 962 (a) и интенсивности линий тонкой структуры на 535.4 и 540.0 nm (b).

технологическими режимами выращивания пленок, изученных в [11] и в настоящей работе.

Для выяснения природы тонкой структуры спектров ФЛ пленок MnF_2 нами были изучены их температурные зависимости. На рис. 3, a представлены спектры излучения структуры № 962 в интервале температур от 1.7 до 40 K. Видно, что по мере увеличения температуры интенсивность линии 535.4 nm быстро уменьшается. В то же время интенсивность линии 540 nm с ростом температуры до 8 K увеличивается, а даль-

нейшее повышение температуры приводит к ослаблению этой линии (рис. 3, b). Такая температурная зависимость этих линейчатых спектров сходна с наблюдавшейся в объемных кристаллах фторида марганца при излучательной рекомбинации ионов Mn^{2+} , возмущенных близко расположенными примесями Mg^{2+} и Ca^{2+} [1].

На основании похожей температурной зависимости интенсивности ФЛ и расположения в спектре переходы в пленках при 535.4 и 540.0 nm были нами приписаны ионам Mn^{2+} , в ближайшем окружении которых находятся ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} соответственно. Также весьма вероятно, что именно эти линии являются электродипольно-разрешенными магнитными повторениями запрещенных чисто электронных магнитодипольных переходов. Сдвиг величиной около 10 nm относительно соответствующих линий в объемных кристаллах можно связать с изменением кристаллического поля вокруг ионов Mn^{2+} в ромбической фазе фторида марганца.

В спектрах ФЛ пленок, представленных на рис. 2 и 3, a, кроме относительно сильной линии 535.4 nm видна более слабая линия 533.9 nm. Расщепление составляет примерно 60 cm^{-1} , и интенсивности обеих линий ведут себя подобным образом при изменении температуры (рис. 3, a), демонстрируя сходную природу. В люминесценции объемных кристаллов MnF_2 магнитная полоса наблюдается в положении, сдвинутом в длинноволновую сторону на 58 cm^{-1} от чисто электронной линии. Таким образом, слабую линию 533.9 nm, наблюдаемую в ФЛ пленок, можно связать с запрещенным чисто электронным магнитодипольным переходом.

Нами также были изучены спектры возбуждения ФЛ в пленках и проведено их сравнение с соответствующими

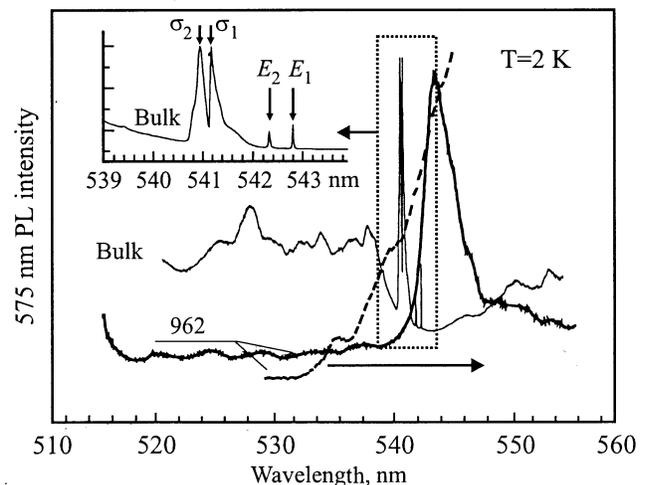


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции на длине волны 575 nm в объемном монокристалле MnF_2 и эпитаксиальной пленке № 962 при 2 K. Для сравнения показана коротковолновая часть спектра люминесценции этой же пленки (штриховая кривая). На вставке приведена тонкая структура спектра возбуждения люминесценции объемного кристалла в растянутом по длинам волн масштабе.

шим спектром, полученным от объемного монокристалла MnF_2 . На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминесценции на длине волны 575 nm, полученные при 2 К для пленки № 962 и объемного монокристалла MnF_2 . Спектральная ширина щели приемного монохроматора составляла 3 nm. На вставке к рисунку показан спектр возбуждения ФЛ объемного монокристалла в растянутом по длинам волн масштабе. На нем отчетливо видны экситонные (E_1 , E_2) и магنونные (σ_1 , σ_2) переходы [3]. Учитывая вышеприведенные данные по ФЛ пленок и предполагая, что спектры возбуждения ФЛ в пленках и монокристаллах аналогичны, можно было бы ожидать наличия максимума в спектре возбуждения пленок вблизи 530 nm. Однако из рис. 4 следует, что экспериментально измеренный спектр возбуждения ФЛ пленки имеет другой вид. Отчетливо выраженный максимум спектра на 544 nm расположен при меньших энергиях, чем связанная с возбуждением магнонов тонкая структура в спектре ФЛ (штриховая кривая). Это указывает на наличие дополнительного эффективного механизма возбуждения люминесценции на длине волны 575 nm в пленке, связанного, вероятно, с существованием в ней глубоких уровней, отсутствующих в монокристаллических объемных образцах.

Таким образом, в спектрах низкотемпературной ФЛ эпитаксиальных пленок MnF_2 с ромбической структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$, выращенных методом МЛЭ, доминирует широкая фоновая полоса с максимумом вблизи 575 nm, по форме похожая на полосу в объемных монокристаллах, но сдвинутая на ~ 10 nm в коротковолновую сторону. В коротковолновой части основной полосы ФЛ пленок обнаружена относительно слабая, но отчетливо выраженная тонкая структура. Температурная зависимость интенсивностей линий тонкой структуры подтверждает наличие магنونных переходов на ионах Mn^{2+} , возмущенных близко расположенными примесями Mg^{2+} и Ca^{2+} . Эти линии также сдвинуты в коротковолновую область спектра на ~ 10 nm от соответствующих положений в объемных кристаллах MnF_2 в результате изменения кристаллического поля в ромбической фазе. Анализ измеренных в настоящей работе спектров возбуждения ФЛ пленок MnF_2 показал наличие по крайней мере двух вкладов в люминесценцию вблизи максимума основной полосы. Кроме вклада, связанного с возбуждением экситонов на невозмущенных ионах Mn^{2+} , имеется значительный вклад, обусловленный наличием более глубоких состояний, приводящих к появлению новой полосы в спектре возбуждения с максимумом вблизи 544 nm.

Список литературы

- [1] R.L. Greene, D.D. Sell, R.S. Feigelson, G.F. Imbusch, H.J. Guggenheim. *Phys. Rev.* **171**, 2, 600 (1968).
- [2] R.L. Greene, D.D. Sell, W.M. Yen, A.L. Schawlow, R.M. White. *Phys. Rev. Lett.* **15**, 4, 656 (1965).
- [3] D.D. Sell, R.L. Greene, R.M. White. *Phys. Rev.* **158**, 2, 489 (1967).
- [4] R.E. Dietz, A.E. Meixner, H.J. Guggenheim. *J. Lumin.* **1 & 2**, 279 (1970).
- [5] A. Misetich, R.E. Dietz, H.J. Guggenheim. *Localized excitations in solids*. Plenum Press Inc., N. Y. (1968). P. 379.
- [6] С.С. Кабалкина, Л.Ф. Верещагин, Л.М. Литягина. *ЖЭТФ* **56**, 5, 1497 (1969).
- [7] O.V. Anisimov, A.G. Banshchikov, A.V. Krupin, M.M. Moiseeva, N.S. Sokolov, V.P. Ulin, N.L. Yakovlev. *Thin Solid Films* **367**, 1–2, 199 (2000).
- [8] H. Ofuchi, M. Tabuchi, A.G. Banshchikov, N.S. Sokolov, N.L. Yakovlev, Y. Takeda. *Appl. Surf. Sci.* **159–160**, 220 (2000).
- [9] Н.С. Соколов, О.В. Анисимов, А.Г. Банщиков, С.В. Гастев, Н.Ф. Картенко, М.М. Моисеева, В.П. Улин. *Материалы совещ. „Нанофотоника-2001“*. Нижний Новгород (2001). С. 277.
- [10] A.G. Banshchikov, O.V. Anisimov, N.F. Kartenko, M.M. Moiseeva, N.S. Sokolov, V.P. Ulin. *Proc. 9th Int. Symp. „Nanostructures: physics and technology.“* St. Petersburg, Russia (2001). P. 25.
- [11] A.G. Banshchikov, S.V. Gastev, M. Ichida, A. Nakamura, H. Ofuchi, N.S. Sokolov, M. Tabuchi, Y. Takeda, N.L. Yakovlev, M.V. Zamoryanskaya. *J. Lumin.* **87–89**, 519 (2000).