

# Магнетизм кристаллов $A^{III}B^V$ , легированных редкими землями

© Н.Т. Баграев<sup>†</sup>, В.В. Романов\*

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

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 февраля 2005 г. Принята к печати 7 марта 2005 г.)

Методика измерений статической магнитной восприимчивости используется для изучения процессов локального магнитоупорядочения в кристаллах  $A^{III}B^V$ , содержащих примеси редких земель. Температурные и полевые зависимости статической магнитной восприимчивости демонстрируют слабый парамагнетизм при высоких температурах вследствие наличия в кристаллах  $A^{III}B^V(Ln)$  квазимолекулярных центров типа  $Ln_2O_3$ , внутри которых пары ионов  $Ln^{3+}$  антиферроупорядочены посредством обменного взаимодействия через валентные электроны кислорода. При низких температурах ключевую роль играет локализация электронов на мелких донорах, которая приводит через  $s-f$ -обмен либо к парамагнетизму исследуемых кристаллов вследствие трансформации квазимолекул  $Ln_2O_3$  из антиферро- в ферроупорядоченное состояние, либо к их суперпарамагнетизму в результате образования связанных спин-поляронов. Причем значения констант  $s-f$ -обмена, определенные из температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости, аномально велики, что, по-видимому, обусловлено эффективной компенсацией спиновых корреляций электрон-колебательным взаимодействием.

## 1. Введение

Создание приборов твердотельной микро- и наноэлектроники базируется прежде всего на возможности управлять электрическими характеристиками полупроводниковых материалов, которые неразрывно связаны с их магнитными и оптическими свойствами, зависящими от наличия собственных и (или) примесных дефектов [1–3]. В свою очередь точечные и протяженные центры, представляющие собой разновидности примесных и собственных дефектов, характеризуются взаимосвязанностью зарядовых (спиновых) корреляций и электрон-колебательного взаимодействия (ЭКВ), которая является причиной их двух фундаментальных свойств: метастабильности, возникающей вследствие изменения позиции центра в решетке кристалла при перезарядке, и компенсации кулоновского отталкивания электронов на центре [4–6]. Причем наиболее адекватно эти свойства отражаются в поведении магнитного момента, которое может успешно контролироваться с помощью температурных и полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости как в отсутствие оптического облучения образцов, так и при использовании различных источников монохроматического и немонахроматического излучения [7–10].

В настоящей работе возможности методики измерений статической магнитной восприимчивости для изучения взаимосвязанности ЭКВ и зарядовых (спиновых) корреляций демонстрируются на примере исследований магнитных свойств кристаллов соединений  $A^{III}B^V$ , содержащих примеси редкоземельных элементов (РЗЭ), которые обусловлены как формированием точечных квазимолекулярных редкоземельных центров (КМРЦ),

так и процессами магнитоупорядочения посредством  $s-f$ -взаимодействия в областях их высокой локальной концентрации [10,11].

## 2. Эксперимент

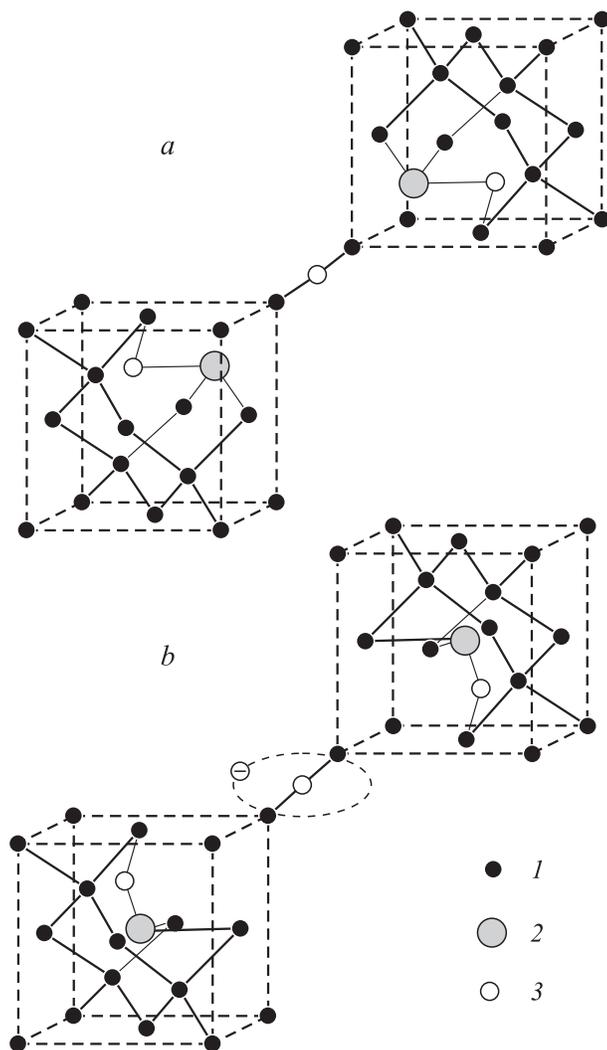
### 2.1. Центры РЗЭ в кристаллах $A^{III}B^V$

Можно указать по крайней мере две основные причины, определяющие интерес к исследованиям полупроводниковых кристаллов, содержащих примеси РЗЭ. Во-первых, это электронная структура атомов РЗЭ, существенно отличающая лантаноиды от других магнитных примесей. Во-вторых, возможность получения полупроводниковых материалов, которые характеризуются взаимосвязанностью электрических, магнитных и оптических свойств.

Магнитная  $4f$ -оболочка редкоземельного атома, будучи хорошо экранированной  $5p$ - и  $5s$ -электронами, слабо искажается электрическим полем лигандов, что позволяет исследовать процессы внутрицентральной люминесценции и поглощения практически в любых матрицах. Спектры внутрицентральной люминесценции центров РЗЭ сформированы совокупностью узких линий шириной меньше одного нанометра, так как их основные состояния практически не гибридизированы с зонными состояниями кристалла, а возбужденные гибридизированы слабо [3]. Более того, первые исследования ЭПР и внутрицентральной фотолюминесценции показали, что, за исключением гадолиния и европия, редкоземельные атомы занимают в кристаллах  $A^{III}B^V$  катионные узлы решетки с тетраэдрической симметрией окружения, отдавая на связь два  $6s$ - и один  $4f$ -электрон [12,13].

Поэтому, на первый взгляд, ЭКВ слабо влияет на структуру центров РЗЭ в кристаллах  $A^{III}B^V$ . Однако даже самый „маленький“ из лантаноидов — иттербий,

<sup>†</sup> E-mail: impurity.dipole@mail.ioffe.ru



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

находясь в катионном узле, должен вызывать существенное „перенапряжение“ кристаллической решетки, вследствие чего тетраэдрическая симметрия центров РЗЭ не казалась единственно возможной. Действительно, в процессе дальнейших исследований фотолюминесценции были обнаружены тригональные РЗЭ-центры [14–16]. Кроме того, редкоземельные центры низкой симметрии в кристаллах  $A^{III}B^V$  были зарегистрированы с помощью ЭПР [17] и в процессе изучения эффекта Зеемана в сильных магнитных полях [18]. Следует отметить, тетраэдрические центры проявлялись только в образцах с высокой концентрацией примесей РЗЭ, когда она значительно превосходила концентрацию остаточных примесей кислорода и углерода, тогда как в кристаллах  $A^{III}B^V$  с меньшей концентрацией редкоземельных примесей доминировали формируемые ими низкосимметричные

центры [3,12–18]. Таким образом, принимая во внимание высокую химическую активность редких земель, особенно в отношении кислорода и углерода, можно предположить, что низкосимметричные центры РЗЭ в кристаллах  $A^{III}B^V$  представляют собой квазимолекулы типа  $Ln_2O_3$  (КМРЦ) (рис. 1, *a*), магнитные свойства которых вследствие слабого парамагнетизма наиболее целесообразно исследовать с помощью регистрации температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости.<sup>1</sup>

## 2.2. Методика измерений статической магнитной восприимчивости

Исследуемые образцы выращивались из раствора-расплава, а также методом Бриджмена. Причем легирование редкоземельными элементами проводилось из расплава. Концентрация примесей РЗЭ в кристаллах  $A^{III}B^V$  определялась методами спектрального и нейтронно-активационного анализа и составляла  $10^{17}–10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Измерения статической магнитной восприимчивости кристаллов  $A^{III}B^V$ , легированных РЗЭ, производились методом Фарадея на установке MGD 312 FG в магнитных полях до 15 кГс.

Значения статической магнитной восприимчивости определялись из соотношения

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

где  $\chi(T, B)$  имеет размерность  $[\chi] = \text{см}^3/\text{г}$ ,  $m$  — масса образца (в наших измерениях это 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  $BdB/dz$  производились в отдельном опыте при комнатной температуре с использованием в качестве эталона кристалла InP с известным значением магнитной восприимчивости:  $\chi_{dia} = -313 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$ . Измеренное таким образом значение  $BdB/dz$  было в пределах  $\leq 2 \cdot 10^7$  ед. СГСМ.

Определение значения индукции внешнего магнитного поля в месте нахождения образца осуществлялось с помощью датчика Холла, а также из полевой зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_{para}$  образцов  $CdF_2(Mn)$  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 вакуумировалась и затем заполнялась газообразным гелием до давления  $\sim 200$  мм рт. ст.,

<sup>1</sup> Здесь и далее  $Ln$  является обобщенным обозначением химического элемента группы лантаноидов.

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  $A^{III}B^V$ , легированных РЗЭ, 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  $10^{-9}$  см<sup>-3</sup>/Г. Погрешности в определении величины  $\chi(T, B)$  обусловлены погрешностью весов установки (порядка нескольких микрограмм), 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.

### 2.3. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости

Экспериментальные и расчетные температурные зависимости статической магнитной восприимчивости кристаллов  $A^{III}B^V$ , легированных РЗЭ, представлены на рис. 2–10. Видно, что полученные зависимости магнитной восприимчивости не могут быть адекватно описаны в широком интервале температур функцией Ланжевена–Бриллюэна, переходящей при  $kT \gg \mu H$  в закон Кюри. Более того, у кристаллов  $A^{III}B^V$ , легированных, например, иттербием, эрбием, неодимом или диспрозием, магнитная восприимчивость в определенных температурных интервалах не зависит от температуры, либо изменяется с температурой немонотонно. Таким образом, примеси РЗЭ не могут рассматриваться как система слабозаимодействующих одноатомных парамагнитных центров в кристаллах  $A^{III}B^V$ .

Действительно, исследования спектров ЭПР и температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Yb})$  и  $\text{InP}(\text{Gd})$ , проведенные непосредственно после их синтеза и воспроизведенные через неделю, а затем по истечении месяца с момента приготовления образцов, показывают, что с течением

времени концентрация остаточных одноатомных парамагнитных центров РЗЭ резко уменьшается. Полученные данные указывают на интенсивный „распад“ твердых растворов лантаноидов в кристаллах  $A^{III}B^V$ , легированных в расплаве РЗЭ. При этом процесс распада твердого раствора идет тем интенсивнее, чем большим является несоответствие ионных радиусов атома лантаноида и замещаемого им атома основной решетки, что, в частности, следует из сравнения результатов исследования образцов, легированных гадолинием и иттербием [19].

Характер температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости и практически полное отсутствие ее зависимости от напряженности внешнего магнитного поля подтверждает предположение, что термодинамически равновесному состоянию исследуемых материалов соответствует система слабозаимодействующих квазимолекул типа  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (КМРЦ), в составе которых атомы РЗЭ связаны обменным взаимодействием. Следует подчеркнуть, что парамагнитные центры, содержащие одиночные ионы РЗЭ, по-видимому, наблюдаются с помощью ЭПР в тех случаях, когда содержание редкой земли превышает концентрацию присутствующих в кристаллах  $A^{III}B^V$  неконтролируемых примесей.

### 2.4. Квазимолекулы $\text{Ln}_2\text{O}_3$

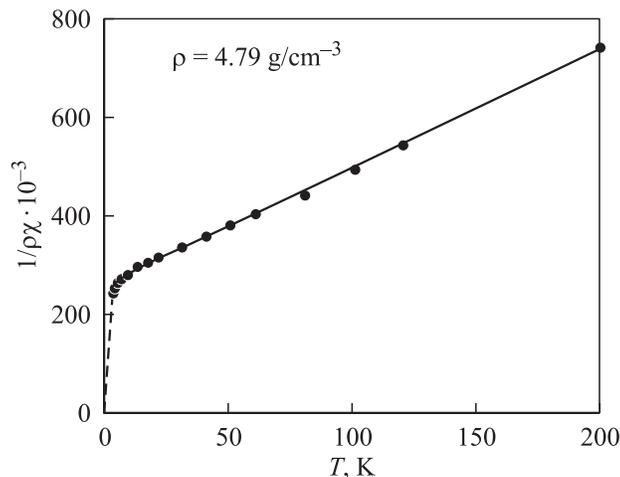
Изменение магнитной восприимчивости в области относительно высоких температур, где атомы редкоземельных элементов, входящих в состав квазимолекул, могут антипараллельно упорядочивать свои магнитные моменты за счет обменного взаимодействия типа Блумбергена через валентные электроны кислорода [11,20], тем самым образуя антиферроупорядоченные парные центры, хорошо описывается выражением вида [10]:

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

где  $a$  — постоянная обменного взаимодействия,  $N$  и  $I$  — концентрация и спин КМРЦ.

Обменное взаимодействие атомов РЗЭ в квазимолекуле необходимо рассматривать в неразрывной связи с ЭКВ, поскольку взаимодействие центра с кристаллической решеткой в значительной степени компенсирует спиновые и зарядовые корреляции, что определяет аномально большие значения (десятичные доли эВ) постоянной  $a$ , которые способствуют наблюдению антиферромагнитного упорядочения внутри КМРЦ при высокой температуре [6,10]. В случае сравнительно малых значений  $a$  обменное взаимодействие внутри КМРЦ может разрушаться при увеличении температуры, и ход температурной зависимости восприимчивости следует закону Кюри–Вейсса (рис. 2).

При низких температурах происходит локализация свободных электронов на мелких донорах, что должно приводить к увеличению парамагнетизма изучаемых



**Рис. 2.** Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Yb})$  при статистически равномерном распределении редкоземельной примеси по объему. Кристаллы выращены по методу Бриджмена; иттербий вводится в процессе роста кристалла из расплава. Сплошная кривая — расчетная зависимость по (2). Пунктир — расчет с учетом вклада ферроупорядоченных КМРЦ (3).

кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Однако очевидно, что суммарный вклад атомов мелких доноров в наблюдаемый при низких температурах рост магнитной восприимчивости пренебрежимо мал, поскольку их концентрация, как правило, не превышает  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В то же время присутствие электрона, локализованного на мелком доноре, играет ключевую роль в формировании магнитных свойств кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , легированных РЗЭ. Если одиночная КМРЦ попадает в орбиту электрона, локализованного на мелком доноре, то ионы редкой земли, находящиеся в составе антиферроупорядоченной квазимолекулы, переходят в ферроупорядоченное состояние в результате  $s-f$ -обмена через донорный электрон [10,11]. В процессе обменного взаимодействия электрон с мелкого донора захватывается на КМРЦ, чему, в частности, способствуют большие значения константы  $a$  вследствие отмеченной выше взаимосвязанности спиновых корреляций и ЭКВ (рис. 1,  $b$ ). Причем образование ферроупорядоченных КМРЦ вблизи мелких доноров способствует возникновению парамагнитной составляющей статической магнитной восприимчивости при низких температурах:

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

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

На конкурентной основе может наблюдаться образование как ферроупорядоченных КМРЦ, так и областей спонтанной поляризации — связанных спин-поляронов [10,11]. Причем спин-поляроны формируются, если в орбиту мелкого донора попадает порядка десяти и более КМРЦ, что становится возможным при сравнительно низких температурах в области высоких локальных концентраций РЗЭ [10]. Тогда в процессе  $s-f$ -обмена через электрон мелкого донора несколько соседних антиферромагнитных КМРЦ переходят в ферромагнитное состояние и образуют единую ферромагнитную систему — связанный спин-полярон. При этом энергия донорного электрона, участвующего в обменном взаимодействии, понижается в зависимости от величины константы  $s-f$ -обмена.

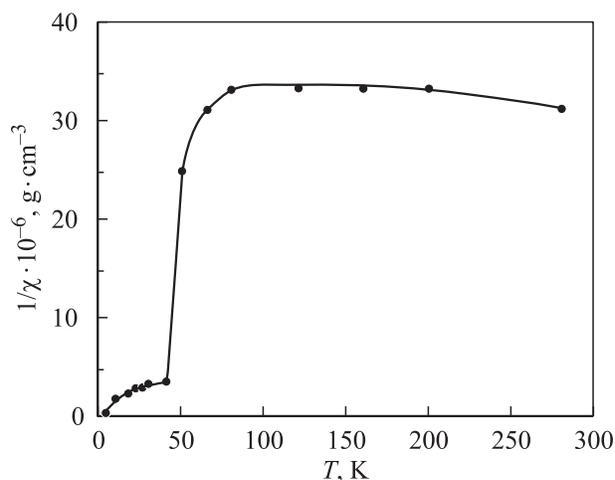
Поведение температурной зависимости статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , содержащих изолированные КМРЦ и спин-поляроны (рис. 3), локализованные на мелких донорах, может быть описано следующим выражением [10]:

$$\chi = \frac{\mu_{\text{B}}^2 g^2 |J|^2 N_F}{3kT} + \frac{2N\mu_{\text{B}}^2 g^2 \sum_I I(I+1) \exp\left[-\frac{a}{2kT} I(I+1)\right]}{3kT \sum_I \exp\left[-\frac{a}{2kT} I(I+1)\right]}, \quad (4)$$

где  $N$  и  $I$  — концентрация и спин КМРЦ,  $N_F$  и  $J$  — концентрация и момент спин-полярона, локализованного на мелком доноре, который рассчитывается при решении соответствующего уравнения Шредингера [21]:

$$|J| = \int \langle L \rangle N d^3 r = 4\pi N \int_0^b \langle L \rangle r^2 dr, \quad (5)$$

где  $\langle L \rangle$  — средний спин центра РЗЭ,  $b$  — боровский радиус мелкого донора. Следует отметить, что вклад



**Рис. 3.** Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости дендритных кристаллов  $\text{InP}(\text{Yb})$ , легированных иттербием в процессе роста. Сплошная кривая — расчетная зависимость (4).

КМРЦ в величину статической магнитной восприимчивости становится существенным только при их локальных концентрациях, превышающих  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости, рассчитанные при использовании (3), (4), представлены на рис. 2 и 3. Видно, что в области высоких температур КМРЦ может проявлять парамагнитные свойства, если энергия теплового движения образующих его атомов РЗЭ сравнима с величиной константы обменного взаимодействия  $a$ , тем самым разрушая взаимосвязанность спиновых корреляций и ЭКВ [6]. Снижение температуры приводит к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов атомов РЗЭ внутри КМРЦ через валентные электроны кислорода. При низких температурах, несмотря на малое значение концентрации, основной вклад в магнитную восприимчивость вносят спин-поляроны, локализованные на мелких донорах, и одиночные ферроупорядоченные КМРЦ, так как величина их момента сильно возрастает при снижении температуры. Причем связанные спин-поляроны при увеличении концентрации мелких доноров могут образовывать суперпарамагнетик [22].

Далее, анализируются характеристики КМРЦ, сформированных из атомов разных РЗЭ, которые отражаются в экспериментальных зависимостях статической магнитной восприимчивости исследованных кристаллов  $A^{III}B^V$ .

**2.4.1. Центры иттербия в фосфиде индия.** Предложенная модель КМРЦ позволяет объяснить, в частности, слабый парамагнетизм кристаллов  $\text{InP}(\text{Yb})$ , который проявляется при измерении статической магнитной восприимчивости при высоких температурах (рис. 2 и 3). В этом случае основному состоянию иттербия в фосфиде индия, как и в кремнии [10], соответствует электрически неактивный антиферроупорядоченный КМРЦ, представляющий собой синглет с нулевым магнитным моментом. Однако эффект перекрытия возбужденных состояний соседних КМРЦ при их высокой локальной концентрации частично снимает запрет на индуцируемые температурой переходы в высокоспиновое состояние, что отражается в ходе высокотемпературной ( $T > 20 \text{ К}$ ) части зависимости магнитной восприимчивости (рис. 2). Из температурной зависимости статической магнитной восприимчивости также следует, что постоянная  $a$  в исследованных образцах проявляет дисперсию, которая обусловлена наличием в кристалле, помимо одиночных КМРЦ на основе кислорода, заметного числа их пар, а также с возможностью образования квазимолекулярных центров на основе других халькогенов.

При понижении температуры начинает сказываться влияние мелких доноров кремния с энергией активации 6 мэВ, электроны которых посредством  $s-f$ -обмена трансформируют КМРЦ в ферроупорядоченное состояние. Как отмечено выше, участвующий в обменном взаимодействии донорный электрон захватывается на КМРЦ. Причем захват донорного электрона на „мостиковый“ кислород сопровождается изменением пространственного положения атомов иттербия, которое

компенсирует увеличение энергии кулоновского отталкивания и обеспечивает устойчивость ферроупорядоченного состояния КМРЦ (рис. 1, *b*). Данный механизм образования ферроупорядоченных КМРЦ, в котором определяющей является роль ЭКВ, объясняет высокие значения констант косвенного обмена, проявляющиеся, в частности, в температурной зависимости статической магнитной восприимчивости, соответствующей закону Кюри при низких температурах (рис. 2 и 3).

В кристалле  $\text{InP}(\text{Yb})$ , температурная зависимость магнитной восприимчивости которого приведена на рис. 3, средняя концентрация иттербия составляет, по данным химико-спектрального анализа,  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что на 2 порядка меньше, чем содержание иттербия в образце фосфида индия, описанном выше. Поведение магнитной восприимчивости при температурах выше 80 К по-прежнему определяет доминирующую роль КМРЦ. Однако в диапазоне температур 80–40 К магнитная восприимчивость образца изменяется по экспоненциальному закону, что указывает на формирование в исследуемом кристалле областей с высоким значением локальной концентрации РЗЭ, которая на несколько порядков превышает среднюю по образцу. Наблюдаемая аномалия в температурной зависимости магнитной восприимчивости может быть объяснена, если предположить, что в результате косвенного  $s-f$ -обмена образуется спин-полярон, локализованный на мелком доноре.

Понижение энергии донорного электрона, участвующего в образовании спин-полярона, должно найти отражение в „красном“ сдвиге эмиссионной полосы, связанной с процессами излучательной рекомбинации, а также в структуре спектра внутрицентральной фотolumинесценции редкоземельного центра. Действительно, соответствующий сдвиг (1.35–1.40 эВ) проявляется в спектрах фотolumинесценции кристаллов  $\text{InP}(\text{Yb})$ , в которых концентрация иттербия, введенного методом ионной имплантации, достигала значений  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  [14–16]. Величина „красного“ сдвига полосы фотolumинесценции согласуется с расчетными данными, полученными при решении уравнения Шредингера, и соответствует значению энергии связи спин-полярона, определенной из измерений температурной зависимости статической магнитной восприимчивости (рис. 3).

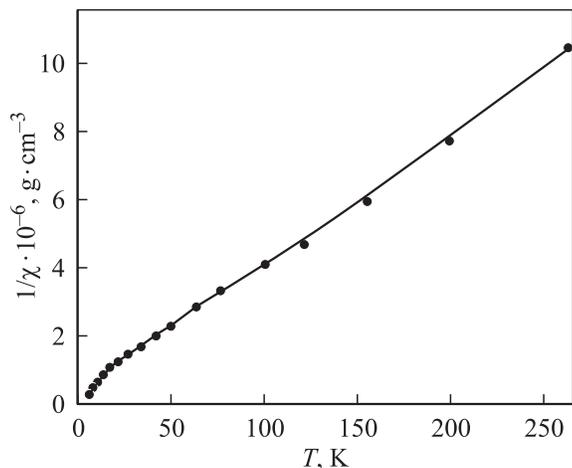
Ниже 40 К исследуемый образец  $\text{InP}(\text{Yb})$  проявляет свойства суперпарамагнетика, поскольку взаимодействие как между спин-поляронами, так и между ферроупорядоченными КМРЦ пренебрежимо мало. Поэтому при низких температурах зависимость статической магнитной восприимчивости образцов  $\text{InP}(\text{Yb})$  описывается функцией Ланжевена–Бриллюэна. Причем под эффективным магнитным моментом парамагнитного центра следует понимать средний эффективный момент спин-полярона или ферроупорядоченной пары (см. (3) и (5)).

**2.4.2. Центры эрбия в фосфиде индия.** Эрбий наряду с иттербием, будучи введенным в кристаллы фосфида индия, проявляется не только при использовании оптических методов исследования, но и при регистрации

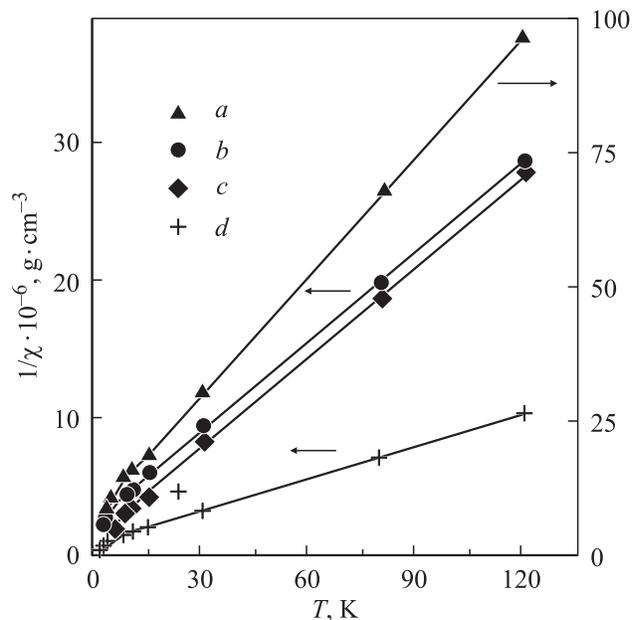
ЭПР [23]. Изучение спектров ЭПР показало, что основным состоянием иона  $\text{Er}^{3+}$  в фосфиде индия является дублет  $\Gamma_{6(7)}$ , а форма линий свидетельствует о слабом аксиальном искажении предполагаемой тетраэдрической симметрии центра эрбия. Внутрицентровая фотолюминесценция  $\lambda = 1.54$  мкм (0.8 эВ) в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , легированных эрбием, наблюдалась в слоях, выращенных методом осаждения из газовой фазы [24], и в кристаллах, в которые эрбий вводился методом ионной имплантации [14,25]. При этом было установлено, что центры эрбия являются некубическими. Однако, в силу обсуждаемых выше особенностей поведения редких земель, полученные данные не позволяют судить о взаимосвязанности магнитных и оптических свойств, обусловленных присутствием центров эрбия в исследуемых кристаллах.

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Er})$  показали, что поведение центров эрбия может быть объяснено в рамках концепции формирования КМРЦ. Причем данная зависимость не свидетельствует о разбросе в значениях константы обменного взаимодействия  $a$ , который имеем место при легировании фосфида индия иттербием (рис. 4), что, по-видимому, обусловлено наличием меньшей на порядок концентрации РЗЭ. В этом случае при статистически равномерном распределении лантаноидов по кристаллу уменьшается вероятность образования центров РЗЭ, содержащих более двух атомов эрбия. Таким образом, подавляющее большинство центров РЗЭ в кристалле  $\text{InP}(\text{Er})$  представляют собой пары атомов эрбия, которые в основном ответственны за наблюдаемые магнитные свойства образца.

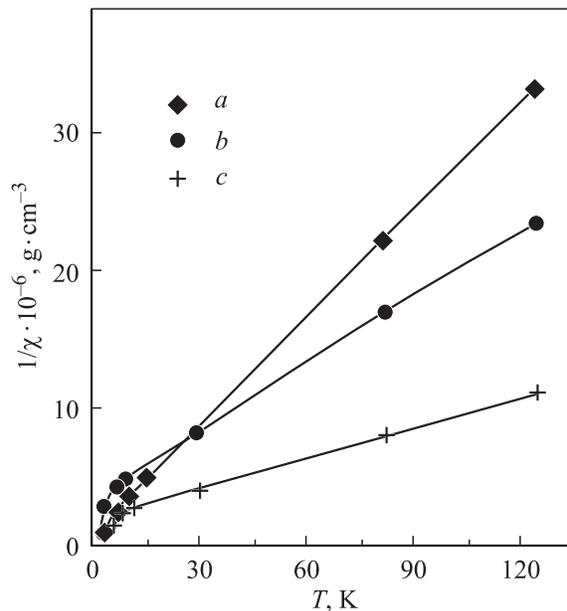
Кроме того, на рис. 4 показан температурный интервал, в котором обменное взаимодействие между ионами эрбия внутри КМРЦ, характеризуемое меньшим, чем для иттербия, значением константы  $a$ , оказывается разрушенным температурой, вследствие чего при температурах выше 40 К образец проявляет парамагнитные



**Рис. 4.** Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Er})$  с низкой концентрацией эрбия.



**Рис. 5.** Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов фосфида галлия, легированных:  $a$  — гадолинием (масштаб по оси ординат показан справа),  $b$  — тулием,  $c$  — тербием,  $d$  — эрбием.



**Рис. 6.** Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов фосфида галлия, легированных:  $a$  — иттербием,  $b$  — неодимом,  $c$  — церием.

свойства, описываемые законом Кюри–Вейсса. Подобное поведение проявляют также центры других РЗЭ в кристаллах фосфида индия и галлия (рис. 5 и 6). В то же время с увеличением концентрации легирующей примеси в кристаллах  $\text{InP}(\text{Er})$  на фоне образования спин-поляронов возникают магнитные аномалии, кото-

рые, по-видимому, связаны с ферроупорядочиванием КМРЦ (рис. 7).

Учитывая активность атомов РЗЭ к комплексообразованию, можно ожидать, что при высокой концентрации лантаноидов в кристаллах  $A^{III}B^V$  будут возникать области с существенно отличающимися от рассмотренных выше свойствами, — так называемые включения „второй фазы“. В этом случае твердые растворы лантаноидов уже не могут рассматриваться как системы слабозаимодействующих точечных центров или как суперпарамагнетики, состоящие из спин-поляронов и ферроупорядоченных КМРЦ. Поэтому температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные при исследовании кристаллов, содержащих включения „второй фазы“, демонстрируют отклонения от зако-

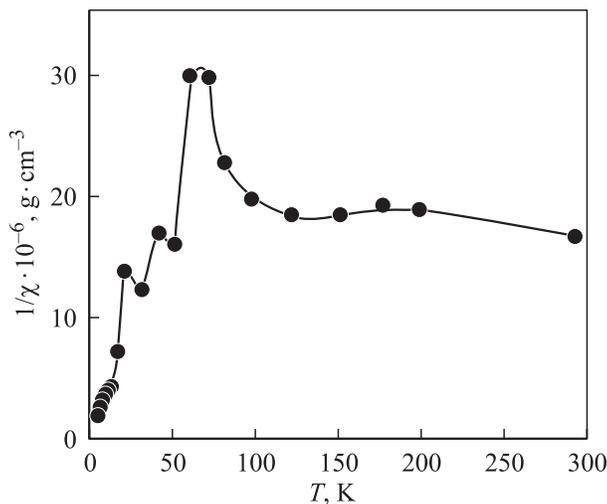


Рис. 7. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Er})$  с высокой концентрацией эрбия.

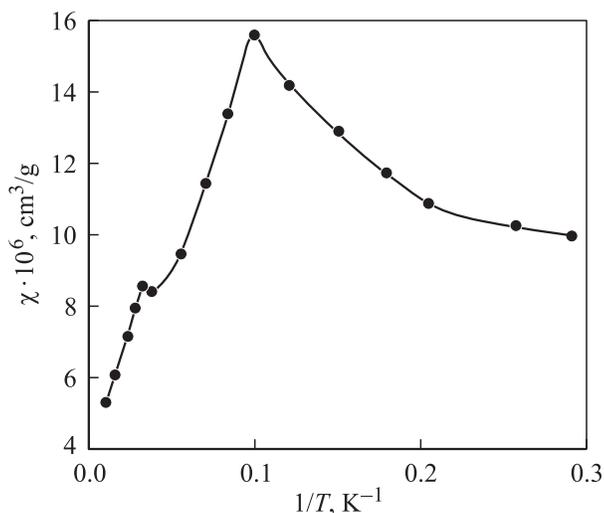


Рис. 8. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Nd})$ , содержащих „включения второй фазы“.

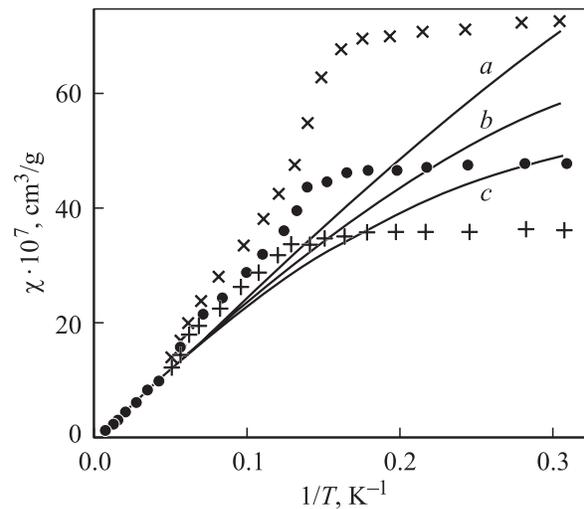


Рис. 9. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{GaP}(\text{Dy})$ , содержащих „включения второй фазы“, которая измерялась при различных значениях внешнего магнитного поля:  $a$  — 0.5 Т,  $b$  — 1.0 Т,  $c$  — 1.45 Т.

на Кюри вследствие фазовых переходов, температуры которых позволяют идентифицировать их химический состав. Известно, что атомы РЗЭ, помимо оксидов, могут формировать прочные соединения с фосфором, а также азотом, который является остаточной примесью в кристаллах  $A^{III}B^V$ . Подобные включения „второй фазы“, по-видимому, проявляются в образцах, легированных неодимом (рис. 8) и диспрозием (рис. 9).

#### 2.4.3. Центры неодима в фосфиде галлия и индия.

Спектр фотолюминесценции неодима в фосфиде галлия состоит из двух групп линий, характеризующихся длинами волн 0.9 и 1.1 мкм [26]. Аналогичный спектр наблюдался на слоях  $\text{GaAs}(\text{Nd})$ , полученных методом эпитаксии из газовой фазы [27]. Эти группы линий относятся к внутрицентровым переходам между уровнями мультиплетов  ${}^4F_{3/2}$  основного и  ${}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  возбужденных состояний иона  $\text{Nd}^{3+}$  некубической симметрии. Данные исследований ЭПР центров неодима в кристаллах  $A^{III}B^V$  отсутствуют.

Полученная температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{GaP}(\text{Nd})$  показывает, что поведение центров неодима подчиняется тем же закономерностям, которые наблюдались для КМРЦ, образованных иттербием и эрбием. Вместе с тем изучение твердых растворов неодима на основе фосфида индия дает наглядное подтверждение склонности атомов РЗЭ к комплексообразованию с остаточными примесями и пниктидами, входящими в состав основной решетки, в данном случае с фосфором (рис. 8). Таким образом, увеличение локальной концентрации лантаноидов в кристаллах  $A^{III}B^V$  приводит к образованию включений „второй фазы“, что отражается в соответствующих изменениях температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости.

Следует отметить, что в таких кристаллах центры, образованные одиночными атомами РЗЭ, практически отсутствуют, что объясняет неудачные попытки регистрации спектров ЭПР. Однако при наличии эффективного канала возбуждения их отсутствие не является причиной, препятствующей наблюдению интенсивной внутрицентральной фотолуминесценции.

**2.4.4. Центры диспрозия в фосфиде галлия.** Исследование температурной зависимости статической магнитной восприимчивости показало, что магнитоупорядочение, наблюдаемое при температурах 21 и 8 К, можно связать с наличием в кристаллах GaP(Dy), легированных РЗЭ из расплава, микровключений нитрида и фосфида диспрозия, поскольку диспрозий может формировать соединения с фосфором, а также азотом и кислородом [28] (рис. 9). Данное предположение подтверждается результатами изучения кристаллов GaP(Dy) методом ВИМС, которое показало неоднородность в распределении диспрозия по образцу, а также отсутствием в спектрах оптического поглощения исследованных кристаллов линии азота замещения, которая наблюдалась в нелегированных образцах. Так как основной остаточной примесью в фосфиде галлия, наряду с азотом, является кислород, изучаемые образцы, по-видимому, содержали и включения Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые, однако, не были зарегистрированы из-за низкой температуры фазового перехода ( $T_N = 1.2$  К).

**2.4.5. Центры гадолиния в фосфиде галлия и индия.** Важным аргументом в пользу предложенной для объяснения магнитных свойств кристаллов A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> модели КМРЦ является поведение гадолиния. Нейтральный атом гадолиния имеет электронную конфигурацию  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ . Поэтому основным состоянием трехвалентного центра гадолиния Gd<sup>3+</sup> является мультиплет  $^8S_{7/2}$ . Очевидно, что температурная зависимость статической магнитной восприимчивости кристаллов, содержащих ионы в S-состоянии, должна подчиняться закону Кюри. Однако экспериментальная температурная зависимость, полученная для образца GaP(Gd), демонстрирует отклонение от закона Кюри, которое описывается постоянной Вейсса, равной  $\vartheta = -11$  К (рис. 5).

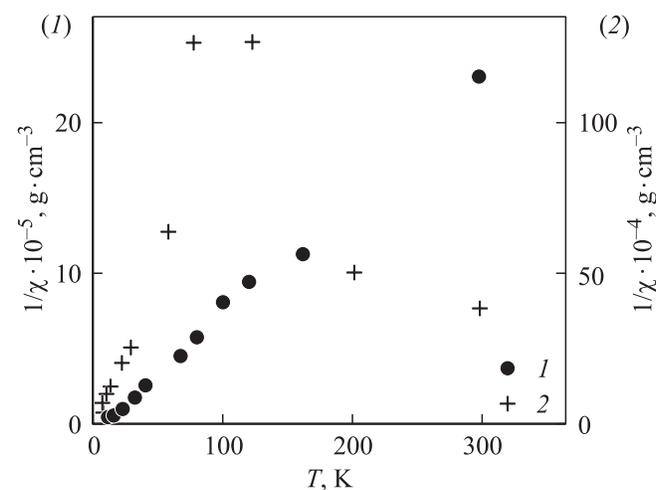
Проведенный микроструктурный анализ при разрешении спектрометра MS-46 порядка 1 мкм не выявил микровключений „второй фазы“. Поэтому полученный результат, по-видимому, обусловлен корреляциями в распределении гадолиния в кристалле, приводящими к образованию КМРЦ. Отсутствие спектра ЭПР центров гадолиния в исследуемых кристаллах является дополнительным аргументом в пользу того, что КМРЦ являются основным типом редкоземельных центров в кристаллах GaP(Gd).

ЭПР кубических центров гадолиния наблюдался в кристаллах InP(Gd), полученных с помощью растворно-расплавной технологии (см. также [29]), что связано с наличием в исследуемых кристаллах одиночных атомов гадолиния, поскольку его полная концентрация значительно превышала концентрацию химически активных

неконтролируемых примесей. Однако дальнейшие исследования показали, что обнаруженные кубические центры гадолиния являются неустойчивыми. С течением времени (~ 1–2 недели) было обнаружено самопроизвольное гашение спектра ЭПР в образце, который хранился при комнатной температуре, выражавшееся в искажении формы линий и уменьшении их интенсивности. По истечении указанного времени спектр ЭПР одиночных центров гадолиния в фосфиде индия не наблюдался. Обнаруженное исчезновение спектра ЭПР может быть объяснено, если предположить, что диффузия атомов кислорода или другой остаточной примеси в кристаллической решетке приводит к образованию квазимолекул редкой земли типа Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые являются устойчивыми центрами РЗЭ в исследуемых кристаллах. Проведенные со значительными временными интервалами измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости подтверждают этот вывод.

**2.4.6. Центры европия в фосфиде индия.** Европий отличается от других РЗЭ аномально высокой растворимостью в фосфиде индия, которая превышает  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Дендритные кристаллы, содержащие европий в относительно невысоких концентрациях (~  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), по своим магнитным свойствам мало отличаются от большинства образцов, легированных лантаноидами (рис. 10, кривая 1). Причем, вне зависимости от концентрации введенной примеси, ни в одном из исследуемых кристаллов InP(Eu) не был обнаружен ЭПР центров, содержащих одиночные ионы европия. Естественно, что объектом наиболее пристального изучения стали кристаллы с наиболее высокой концентрацией европия (~  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>).

Исследования однородности структуры дендритных кристаллов InP(Eu), легированных из расплава, проводились методами ВИМС и рентгеноструктурного анализа. Качественный анализ поверхности образ-



**Рис. 10.** Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости кристаллов InP(Eu): 1 — с концентрацией европия  $N = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, 2 — с концентрацией европия  $N = 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

цов осуществлялся с помощью послойной локальной оже-спектроскопии, обеспечивавшей при поверхностном разрешении 5–10 мкм энергетическое разрешение  $\sim 0.5$  эВ. Проведенные исследования не зарегистрировали наличия включений „второй фазы“ [30–32].

ЭПР кристаллов  $\text{InP}(\text{Eu})$  [32] наблюдался в диапазоне температур 3.5–80 К. При температуре 80 К спектр ЭПР кристаллов  $\text{InP}$  с содержанием европия больше  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  состоит из одиночной аномально широкой изотропной линии с  $g$ -фактором, равным  $1.90 \pm 0.01$ , что позволяет интерпретировать его как спектр иона европия в  $S$ -состоянии. Совокупность результатов исследования структуры и состава кристаллов  $\text{InP}(\text{Eu})$  показывает, что европий входит в матрицу фосфида индия в связанном виде, причем, наиболее вероятно, в виде квазимолекул  $\text{EuO}$ .

Так как проведенные исследования указывают на отсутствие включений второй фазы в изучаемых кристаллах, то аномально большая ширина линии ЭПР, по-видимому, обусловлена взаимодействиями между электронными спинами примесных атомов. Причем наиболее удовлетворительное согласие расчетного значения ширины линии с наблюдаемым в эксперименте достигается при условии, что квазимолекулы европия распределяются в кристалле парами, в которых парамагнитные ионы европия удалены друг от друга на расстояние порядка постоянной решетки.

Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{InP}(\text{Eu})$  (рис. 10) полностью интерпретируются на основании концепции обменно-связанных квазимолекул  $\text{EuO}$ , антиферромагнитное упорядочение ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в которых при температурах выше 100 К осуществляется через валентные электроны атомов кислорода. Высокая концентрация примесных центров европия увеличивает вероятность нахождения пары квазимолекул  $\text{EuO}$  вблизи мелких доноров, образованных, например, элементами VI группы Периодической системы (сера, селен, теллур) в позиции фосфора, в результате чего при понижении температуры ( $T < 100$  К)  $s-f$ -обмен приводит к ферроупорядочению ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , которое сопровождается захватом электрона с мелкого донора на пару квазимолекул  $\text{EuO}$  (рис. 10, кривая 2). Обменное взаимодействие ионов РЗЭ через захваченный электрон, по-видимому, является ответственным за уменьшение времени электронной спин-решеточной релаксации, которое приводит к отмеченному выше значительному уширению спектра ЭПР.

Безусловно, наряду с парами квазимолекул европия вклад в магнетизм обсуждаемых образцов могут вносить и более сложные образования на их основе, в том числе и области локального магнитоупорядочения — спин-поляроны, присутствие которых отражается в наблюдаемом при температурах ниже 50 К суперпарамагнетизме кристаллов  $\text{InP}(\text{Eu})$ . В то же время анализ температурной зависимости статической магнитной восприимчивости соединений  $\text{InP}(\text{Eu})$  подтверждает вывод об отсутствии в изучаемых кристаллах, несмотря на

аномально высокую концентрацию европия, включений „второй фазы“, сделанный на основании структурных исследований, и показывает, что примесный европий образует систему слабозаимодействующих магнитных центров. Причем ниже 50 К кристаллы  $\text{InP}(\text{Eu})$  демонстрируют парамагнитные свойства.

### 3. Заключение

Исследование температурных и полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости позволило обнаружить процессы локального магнитоупорядочения в кристаллах  $A^{III}B^V$ , легированных РЗЭ.

Показано, что основной вклад в магнетизм кристаллов  $A^{III}B^V(\text{Ln})$  вносят квазимолекулы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , внутри которых пары ионов  $\text{Ln}^{3+}$  антиферроупорядочены вследствие обменного взаимодействия Блумбергена–Роуланда через валентные электроны кислорода. Обнаружено, что при низких температурах квазимолекулы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  захватывают электроны с мелких доноров, которые посредством  $s-f$ -обмена трансформируют пару ионов  $\text{Ln}^{3+}$  из антиферро- в ферроупорядоченное состояние. Конкурирующим процессом образованию одиночных ферроупорядоченных квазимолекулярных центров является формирование в области высоких локальных концентраций  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  спин-поляронов, локализованных на мелких донорах, которое приводит к суперпарамагнетизму кристаллов  $A^{III}B^V(\text{Ln})$  при низких температурах.

Показано, что одиночные ферроупорядоченные квазимолекулярные центры  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и спин-поляроны, локализованные на мелких донорах, характеризуются в кристаллах  $A^{III}B^V(\text{Ln})$  большими значениями констант  $s-f$ -обмена вследствие эффективной компенсации спиновых корреляций электрон-колебательным взаимодействием.

### Список литературы

- [1] S.T. Pantelides. In: *Deep centers in semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon & Breach, N.Y., 1986) p. 3.
- [2] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
- [3] В.Ф. Мастеров. ФТП, **18**, 3 (1984).
- [4] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. Mater. Sci. Forum, **10–12**, 435 (1986).
- [5] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. Sol. St. Commun., **51**, 515 (1984).
- [6] Н.Т. Баграев, А.И. Гусаров, В.А. Машков. ЖЭТФ, **92**, 968 (1987).
- [7] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, V.V. Romanov. Appl. Phys. Lett., **70**, 1272 (1997).
- [8] Д.Г. Андрианов, Э.П. Бочкарев, В.П. Гришин, Ю.А. Карпов, А.С. Савельев. ФТП, **8**, 499 (1974).
- [9] Д.Г. Андрианов, Э.П. Бочкарев, В.П. Гришин, Ю.А. Карпов, А.С. Савельев. ФТП, **12**, 511 (1978).
- [10] Н.Т. Баграев. Изв. АН СССР. Сер. физ., **47**, 2331 (1983).
- [11] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников* (М., Наука, 1979).

- [12] В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, К.Ф. Штельмах. ФТП, **25**, 1435 (1983).
- [13] В.А. Касаткин, В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, Б.Е. Саморуков, К.Ф. Штельмах. ФТП, **16**, 173 (1982).
- [14] H. Ennen, U. Kaufmann, G. Pomrenke, J. Schneider, J. Windscheif, A. Axmann. J. Cryst. Growth, **64**, 165 (1983).
- [15] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann. J. Appl. Phys., **57**, 2182 (1985).
- [16] G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider, J. Windscheif. Phys. Rev. B, **31**, 7767 (1985).
- [17] В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штельмах, Л.Ф. Захаренков, И.Л. Лихолит, И.А. Терлецкий. ФТП, **25**, 830 (1991).
- [18] I.D. Maat-Gersdorf, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan, P.C.M. Christianen, J.C. Maan. Mater. Res. Soc.: *Rare earth doped semiconductors II*, ed. by G. Pomrenke (St. Francisco, 1996) **422**, p. 161.
- [19] В.В. Романов, К.Ф. Штельмах. Тез. докл. Всес. конф. „Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов“ (Кишинев, 1986) с. 71.
- [20] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971).
- [21] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, И.А. Меркулов. ЖЭТФ, **81**, 2160 (1981).
- [22] C.P. Bean, J.D. Livingston. J. Appl. Phys. Suppl., **30**, 120S (1959).
- [23] В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штельмах, Л.Ф. Захаренков. ФТП, **21**, 365 (1987).
- [24] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. J. Cryst. Growth, **93**, 583 (1988).
- [25] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. Appl. Phys. Lett., **43**, 943 (1983).
- [26] J. Wagner, H. Ennen, H.D. Muller. J. Appl. Phys., **59**, 1202 (1986).
- [27] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. Appl. Phys. Lett., **50**, 977 (1987).
- [28] К. Тейлор, М. Дарби. *Физика редкоземельных соединений* (М., Мир, 1974).
- [29] В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, Б.Е. Саморуков, К.Ф. Штельмах. ФТП, **17**, 948 (1982).
- [30] К.Ф. Штельмах, Л.Ф. Захаренков, В.В. Романов, И.А. Терлецкий, С.В. Штельмах. ФТП, **24**, 1482 (1990).
- [31] В.В. Романов, И.А. Терлецкий, К.Ф. Штельмах. ФТП, **24**, 1584 (1990).
- [32] Л.Ф. Захаренков, С.И. Марков, В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штельмах. ФТП, **19**, 1841 (1985).

Редактор Л.В. Беляков

## Magnetism of $A^{III}B^V$ crystals doped with rare earth

N.T. Bagraev, V.V. Romanov\*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* The St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Static magnetic susceptibility technique is used to study local magnetic ordering in the  $A^{III}B^V$  crystals doped with rare earth elements. Temperature and magnetic field dependencies of static magnetic susceptibility demonstrate the weak paramagnetism at high temperatures that results from the presence of the  $Ln_2O_3$  quasi-molecular centres in the  $A^{III}B^V(Ln)$  crystals, inside which the  $Ln^{3+}$  ions are antiferromagnetically ordered by the exchange through the oxygen valence electrons. Electron localization at shallow donors that results in the paramagnetism due to the transformation of the  $Ln_2O_3$  quasi-molecule from the antiferromagnetic to ferromagnetic state by the  $s-f$ -exchange or in the superparamagnetism caused by the bond spin-polaron formation is of importance at low temperatures. The  $s-f$ -exchange constants determined from the temperature dependencies of the static magnetic susceptibility are found to be of high value that seem to be caused by the effective compensation of the spin correlations by the electron-vibration interaction.