

07

Влияние внешнего магнитного поля на люминесценцию кристаллов фосфида галлия

© Л.В. Волкова, С.Г. Каленков, А.А. Скворцова, В.К. Николаев, А.А. Скворцов

Московский политехнический университет, Москва, Россия
E-mail: skvortsovaa2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 августа 2024 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2024 г.

Принято к публикации 24 сентября 2024 г.

Обнаружено влияние постоянного магнитного поля на спектры фотолюминесценции в монокристаллах фосфида галлия. Установлено, что предварительная экспозиция кристаллов GaP в постоянном магнитном поле ($B < 0.5$ Т) при комнатной температуре приводит к увеличению интенсивности полосы люминесценции с максимумом при $\lambda = 565$ нм при воздействии на кристалл лазера с длиной волны 405 нм и мощностью не более 10 мВт. При этом время релаксации полосы к исходному состоянию не превышало 3 нс. Наблюдаемые особенности авторы связывают с влиянием магнитного поля как на скорость интеркомбинационной конверсии ($S_1 \rightarrow T_1$) в кристаллах GaP, так и на переход комплексов фосфида галлия с азотом в возбужденное состояние.

Ключевые слова: фосфид галлия, постоянное магнитное поле, люминесценция, релаксация, интеркомбинационная конверсия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.03.59814.20097

Фосфид галлия (GaP) до сих пор представляет большой интерес из-за широкого применения в различных полупроводниковых устройствах, включая светоизлучающие структуры [1]. Для формирования светоизлучающих структур используется не только объемный полупроводник, но и эпитаксиальные слои, нанопроволоки и квантовые точки на основе GaP.

Например, в работе [2] описан метод получения квантовых точек на основе GaP. Квантовые точки получались методом горячего инжектирования с использованием комбинации прекурсоров. Полученные образцы показали контролируемое излучение в диапазоне от 400 до 520 нм, а также высокие квантовые выходы фотолюминесценции (до 40%) [2]. Кроме квантовых точек авторы [3] предлагают использовать нанопроволоки фосфида галлия, легированные редкоземельными металлами. В частности, было обнаружено, что совместное легирование GaP атомами самария и гадолиния влияет на магнитные свойства нанопроволок фосфида галлия. Кроме того, двойное легирование атомами Gd и Sm приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g (от $E_g = 2.44$ эВ до полуметаллического состояния) [3]. Этот эффект предлагается использовать для управления спектральным составом вынужденного излучения структур на основе GaP.

Как уже отмечалось, для построения светоизлучающих структур ряд авторов предлагает использовать эпитаксиальные слои GaP. Так, в работе [4] пленки полукристаллического GaP толщиной 25–30 нм наносились на Si (100) методом плазменного осаждения (продолжительность до 20 с, мощность 75 Вт) с использованием смеси Ag и H_2 с парциальным давлением 10 и 40 мТорг соответственно. Локальный эпитаксиальный рост GaP на

GaAs с высокой стехиометрией (P/Ga = 1.05), низким содержанием O (~ 3.1 at.%) и гладкой морфологией поверхности (шероховатость поверхности 1.6 нм) был достигнут с использованием процесса атомно-плазменного осаждения в работе [5]. Рассматриваемые методики позволяют формировать светоизлучающие гетероструктуры с тонкими слоями GaP на различных подложках.

Интересным и перспективным направлением в технологии GaP является попытка управления свойствами полупроводника с помощью магнитных полей (МП). Так, авторы [6] обнаружили, что монокристаллический слой GaP значительно намагничивается за счет образования вакансии Ga. При этом несбалансированное спин-зависимое распределение зарядов атомов P, ближайших к месту вакансии, и приводит к увеличению магнитного момента. Кроме того, было обнаружено, что легирование щелочными металлами (Li и Na) и атомами Se приводит к возникновению в GaP свойств, присущих магнитным полупроводникам [6].

Следует также подчеркнуть еще один аспект, связанный с влиянием МП на электрические, механические и оптические свойства немагнитных полупроводников и диэлектриков [7–9]. Например, предварительная магнитная экспозиция в постоянном магнитном поле (магнитная индукция $B \leq 1$ Т) может приводить к увеличению подвижности дислокаций и уменьшению микротвердости (GaAs, InSb, Si, NaCl и т.д.). Предварительная экспозиция в постоянном МП также влияет на оптические свойства материалов. Так, было обнаружено, что после экспозиции монокристаллов ZnS с микродвойниками в МП с индукцией 1 Т и выше интегральная яркость электролюминесценции возрастает в несколько раз [10].

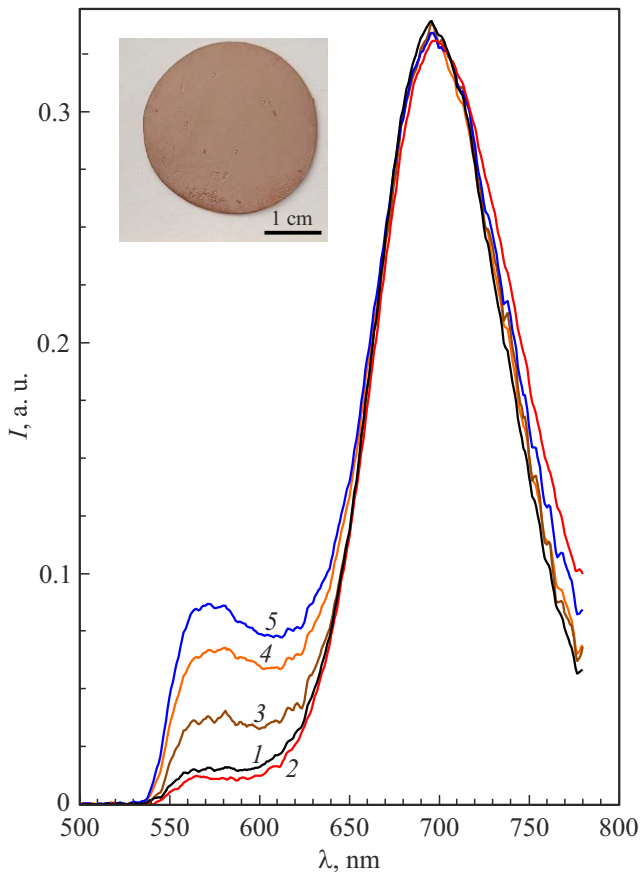


Рис. 1. Спектры люминесценции монокристаллов GaP(Zn,N) до (1) и после предварительной экспозиции в постоянном магнитном поле индукцией 0.4 Т в течение 30 мин при комнатной температуре через 130 (2), 70 (3), 30 (4), 5 мин (5). На вставке — фотография пластины GaP.

Кроме того, в закаленных кристаллах NaCl:Eu было обнаружено влияние предварительной их экспозиции в постоянном магнитном поле на спектры фотолюминесценции. Предполагается, что наблюдаемые изменения связаны с внутрицентровыми атомарными перестройками димеров (распадом и последующим образованием димеров другого сорта) [11]. Механизмы наблюдаемых изменений связываются со спин-зависимыми реакциями в подсистеме структурных дефектов. МП разрешает перестройку магниточувствительных комплексов под действием внешних сил.

Таким образом, с помощью магнитных полей можно существенно влиять на механические и оптические свойства диэлектриков и полупроводников. Однако, несмотря на большой объем экспериментальных данных, исследований влияния постоянных МП на люминесценцию монокристаллов GaP практически не проводилось. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния предварительной экспозиции кристаллов фосфида галлия в постоянном МП на спектры его люминесценции.

В качестве объекта исследования выступали монокристаллы p -GaP(Zn,N), которые представляют собой пластины из фосфида галлия диаметром 30 мм и толщиной 0.45 мм (вставка на рис. 1). Предварительная экспозиция кристаллов в постоянном магнитном поле осуществлялась между полюсами неодимовых магнитов с индукцией $B < 0.5$ Т. Регистрация спектров люминесценции при комнатной температуре производилась с помощью спектрофотометра ОНСП-350Р (через 5 мин после окончания МП-экспозиции). В проведенном нами эксперименте спектры люминесценции регистрировались по классической схеме: люминесценция возбуждалась излучением полупроводникового лазерного диода с мощностью до 10 мВт и длиной волны 405 нм.

Спектры люминесценции до и после экспозиции кристалла в постоянном МП приведены на рис. 1. Нетрудно видеть, что в спектре люминесценции исследуемых образцов присутствует две полосы с максимумами при $\lambda_1 = 565$ нм (характерна для GaP, легированного азотом, $E_1 = 2.2$ эВ) и $\lambda_2 = 700$ нм (проявляется в легированных цинком кислородсодержащих монокристаллах, люминесценция на комплексах Zn–O, $E_2 = 1.8$ эВ) [12,13]. Отношение максимумов интенсивностей $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_1}$ через 5 мин после завершения экспозиции в МП не превышало 3.

В результате исследований было обнаружено, что предварительная экспозиция кристаллов в постоянном МП при $B < 0.5$ Т приводит к увеличению интенсивности I_1 полосы люминесценции кристалла с $\lambda_1 = 565$ нм. Из рис. 1 (кривые 2–5) отчетливо видно изменение максимума интенсивности люминесценции I_1 ($\lambda_1 = 565$ нм) в различные моменты времени после экспозиции кристалла в МП при $B = 0.4$ Т.

В результате многочисленных исследований установлено, что после МП-экспозиции кристалла первоначально наблюдается увеличение интенсивности максимума I_1 с последующей его релаксацией (рис. 2), которая составляет до 180 мин независимо от величины индукции магнитного поля. Нетрудно видеть, что измерения при двух значениях индукции магнитного поля дали сходные результаты. Авторы полагают, что эффект в этих полях уже достиг своего насыщения и при более низких значениях индукции B следует ожидать „пороговых“ значений B , ниже которых эффект не наблюдается. Примеры подобных эффектов приведены в обзоре [7].

Наблюдаемое изменение полосы люминесценции связывается нами с влиянием магнитного поля на скорость интеркомбинационной конверсии ($S1 \rightarrow T1$) в рассматриваемых монокристаллах GaP. Кроме того, по мнению авторов, данный эффект может быть связан с образованием комплексов фосфида галлия с азотом в возбужденном состоянии. Известно [2,14,15], что внутренний квантовый выход полосы люминесценции с максимумом при $\lambda_1 = 565$ нм в фосфиде галлия составляет около 1–3%, что гораздо ниже, чем квантовый выход полосы люминесценции при $\lambda_2 = 700$ нм,

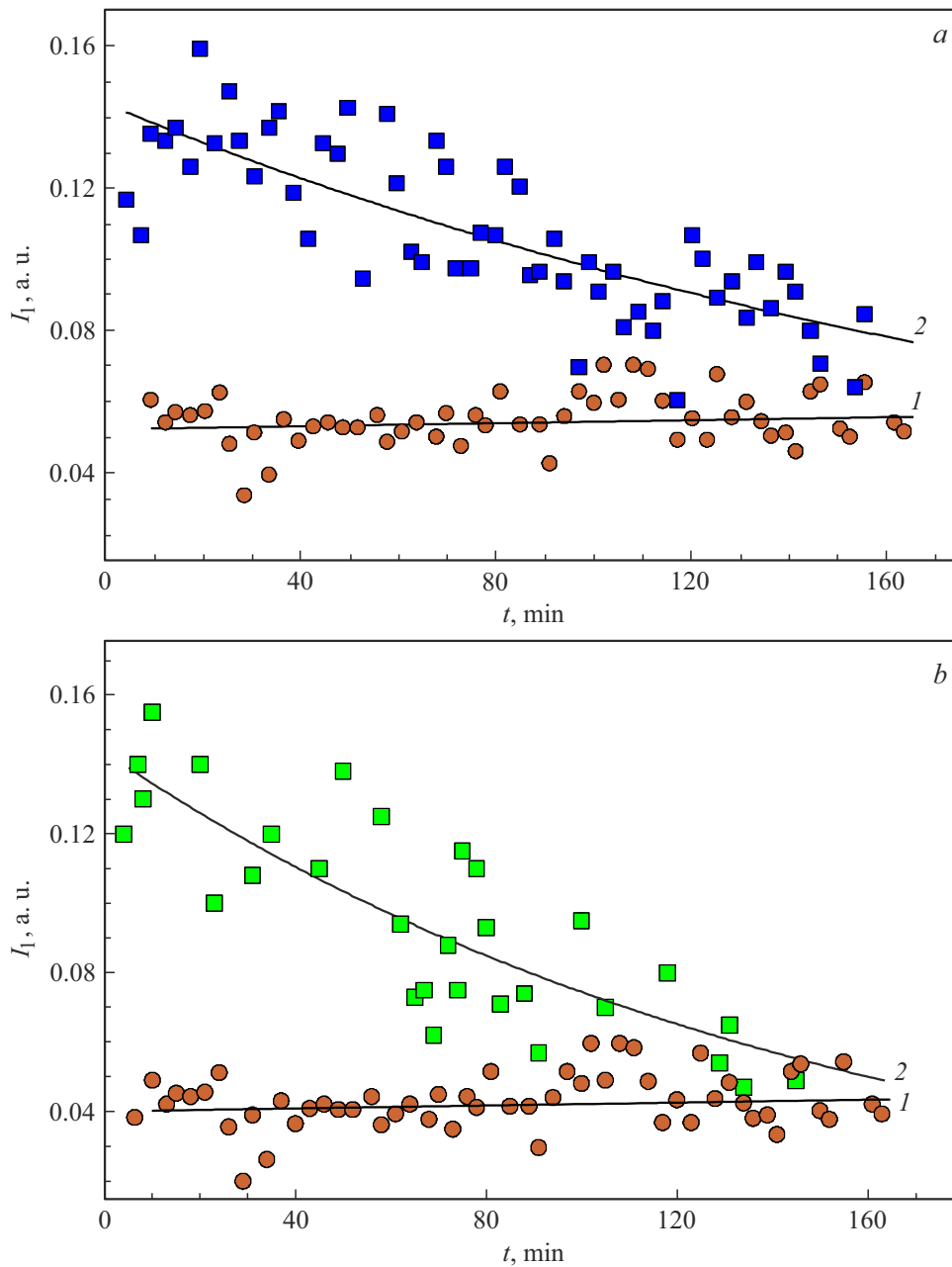


Рис. 2. Динамика изменения максимума интенсивности I_1 полосы люминесценции с максимумом при $\lambda_1 = 565$ nm. 1 — до экспозиции кристалла GaP в магнитном поле, 2 — после экспозиции кристалла в постоянном магнитном поле в течение 30 min при комнатной температуре при $B = 0.25$ (a) и 0.4 Т (b).

который составляет 10–20%. Таким образом, предварительная экспозиция образцов в постоянном МП позволяет увеличивать квантовый выход полосы люминесценции с $\lambda_1 = 565$ nm. Что касается характерных времен релаксации магниточувствительных изменений, то наблюдаемые времена, по-видимому, отражают диффузионные процессы в комплексах структурных дефектов [16,17].

Итак, в работе рассмотрено влияние постоянного магнитного поля на спектры люминесценции в кри-

сталлах GaP. Выявлено, что после экспозиции образца в постоянном МП возрастает интенсивность полосы люминесценции с максимумом при $\lambda_1 = 565$ nm при воздействии лазера с длиной волны 405 nm и мощностью 10 mW. Также определена зависимость максимума интенсивности полосы флуоресценции I_1 от времени. Таким образом, постоянное магнитное поле может влиять на спектральные характеристики различных кристаллов. Представленные здесь результаты могут способствовать разработке эффективных методов модификации элек-

тронных свойств монослоя GaP, что позволит создавать новые многофункциональные материалы для оптоэлектронных приложений.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания вуза Министерства науки и высшего образования (проект № FZRR-2023-0009).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.R. Aparna, V. Brahmajirao, T.V. Karthikeyan, *Procedia Mater. Sci.*, **6**, 1650 (2014). DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.150
- [2] Y. Choi, C. Choi, J. Bae, J. Park, K. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **123**, 509 (2023). DOI: 10.1016/j.jiec.2023.04.005
- [3] N.P. Singh, J. Ghosh, N.K. Jaiswal, *Solid State Commun.*, **390**, 115593 (2024). DOI: 10.1016/j.ssc.2024.115593
- [4] S. Yun, C.-H. Kuo, P.-C. Lee, S.T. Ueda, V. Wang, H. Kashyap, A.J. Mcleod, Z. Zhang, C.H. Winter, A.C. Kummel, *Appl. Surf. Sci.*, **619**, 156727 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156727
- [5] S. Yun, P.-C. Lee, C.-H. Kuo, A.J. Mcleod, Z. Zhang, V. Wang, J. Huang, H. Kashyap, C.H. Winter, A.C. Kummel, *Vacuum*, **220**, 112806 (2024). DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112806
- [6] T.V. Vu, J. Guerrero-Sanchez, D.M. Hoat, *Chem. Phys.*, **582**, 112297 (2024). DOI: 10.1016/j.chemphys.2024.112297
- [7] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Р.К. Котовский, Е.А. Петржик, П. Трончик, *УФН*, **187** (3), 327 (2017). DOI: 10.3367/UFNr.2016.07.037869 [V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, R.K. Kotowski, E.A. Petrzhik, P. Tronczyk, *Phys. Usp.*, **60**, 305 (2017). DOI: 10.3367/UFNe.2016.07.037869].
- [8] Р.Б. Моргун, *УФН*, **174** (2), 131 (2004). DOI: 10.3367/UFNr.0174.200402c.0131 [R.B. Morgunov, *Phys. Usp.*, **47**, 125 (2004). DOI: 10.1070/PU2004v047n02ABEH001683].
- [9] Ю.И. Головин, *ФТТ*, **46** (5), 769 (2004). [Yu.I. Golovin, *Phys. Solid State*, **46**, 789 (2004). DOI: 10.1134/1.1744954].
- [10] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргун, А.А. Баскаков, С.З. Шмурак, *ФТТ*, **41** (11), 1944 (1999). [Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, A.A. Baskakov, S.Z. Shmurak, *Phys. Solid State*, **41**, 1783 (1999). DOI: 10.1134/1.1131097].
- [11] Р.Б. Моргун, М.А. Баширов, Ю.В. Малютин, В.Л. Бердинский, Y. Tanimoto, *ФТТ*, **49** (3), 430 (2007). [R.B. Morgunov, M.A. Bashirov, Yu.V. Malyutin, V.L. Berdinskii, Y. Tanimoto, *Phys. Solid State*, **49**, 445 (2007). DOI: 10.1134/S1a063783407030080].
- [12] A.T. Vink, *Optical properties of donor-acceptor pairs and bound excitons in GaP* (Technische Hogeschool Eindhoven, 1974). DOI: 10.6100/IR111369
- [13] S. Pyshkin, J. Ballato, M. Bass, T. Giorgio, *J. Electron. Mater.*, **37**, 388 (2008). DOI: 10.1007/s11664-007-0375-2
- [14] А.Э. Юнович, *ФТП*, **32** (10), 1181 (1998). [A.É. Yunovich, *Semiconductors*, **32**, 1054 (1998). DOI: 10.1134/1.1187564].
- [15] Y. Shirasaki, G. Supran, M. Bawendi, V. Bulović, *Nat. Photon.*, **7**, 13 (2013). DOI: 10.1038/nphoton.2012.328
- [16] K. Löhnebt, E. Kubalek, *Phys. Status Solidi A*, **80**, 173 (1983). DOI: 10.1515/9783112494769-020
- [17] M. Neuberger, in: *III-V semiconducting compound* (Springer, Boston, 1971), p. 66–76. DOI: 10.1007/978-1-4615-9606-6_13