

СТРУКТУРА ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА МАРГАНЦА
В АНТИМОНИДЕ ГАЛЛИЯГеоргицэ Е. И., Гуцуляк Л. М., Иванов-Омский В. И.,
Мастеров В. Ф., Смирнов В. А., Шгельмах К. Ф.

Приведены результаты совместных исследований фотолюминесценции (ФЛ) и ЭПР антимонида галлия, легированного марганцем. Исследовавшиеся образцы обладали p -типом проводимости, концентрация свободных дырок при 77 К изменялась в пределах $(1.5 \cdot 10^{18} \div 3 \cdot 10^{18}) \text{ см}^{-3}$.

Показано, что ФЛ в продольном магнитном поле циркулярно поляризована, в спектре ЭПР выделяются две линии с g -факторами ($\bar{g} \sim 4$, $\bar{g} \sim 2$). Предлагается модель примесного центра марганца в антимониде галлия [$V_{\text{Sb}} + \text{Mn}$, $3d^5 + h$], с помощью которого объясняются особенности ФЛ и ЭПР.

В настоящей работе сообщается о результатах комплексных исследований фотолюминесценции и ЭПР антимонида галлия, легированного марганцем, в интервале температур (2–4.2) К и магнитных полях до 6 Т.

Образцы получены методом горизонтальной зонной плавки. Марганец вводился в шихту в концентрациях (0.005–1) ат%. Исследовавшиеся в работе кристаллы обладали p -типом проводимости.

Фотолюминесценция исследовалась по стандартной методике. Неравновесные носители возбуждались твердотельным лазером Nd : YAG ($\lambda \sim 1.06 \text{ мкм}$), мощность которого при работе в непрерывном одномодовом режиме составляла $\sim 0.5 \text{ Вт}$.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона длин волн фирмы «Bruker» ER 220 D.

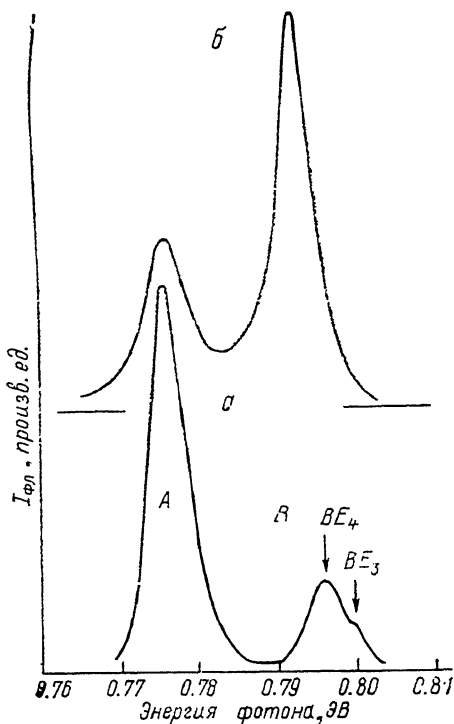
На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции нелегированного антимонида галлия (кривая a) и легированного марганцем (кривая b) при 2 К в отсутствие магнитного поля. Видно, что спектры легированного антимонида галлия имеют двухполосную структуру. Сопоставляя спектры ФЛ нелегированного GaSb и легированного GaSb<Mn>, видим, что в легированных образцах появляется новая полоса излучения B , отсутствующая в чистых образцах. Максимум этой полосы соответствует энергии 793 мэВ и не смещается с изменением содержания марганца в образце. Полоса A с максимумом 777 мэВ хорошо известна как переход зона проводимости—природный акцептор [1]. Полоса B , по нашему мнению, соответствует переходу зона проводимости—марганцевый акцептор с глубиной залегания $\sim 18 \text{ мэВ}$.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности ФЛ полос A и B от содержания марганца. Видно, что с увеличением содержания марганца в образце интенсивность полосы B растет, а интенсивность полосы A уменьшается.

В магнитном поле, в геометрии Фарадея, наблюдаемая фотолюминесценция GaSb<Mn> становится циркулярно поляризованной. С увеличением поля наблюдается рост степени поляризации, обусловленный увеличением различия в заселенности зеемановских подуровней акцептора.

На рис. 3 представлена зависимость степени циркулярной поляризации $\rho_c = \frac{J_+ - J_-}{J_+ + J_-}$ (J_+ , J_- — интенсивность излучения, поляризованного по правому

Рис. 1. Спектры фотолюминесценции нелегированного (а) и легированного марганцем (б) GaSb при $T=2$ К.



Отметим основные особенности спектра ЭПР GaSb<Mn>: 1) интенсивность линии в слабых полях больше, чем в сильных; 2) отношение резонансных полей (с точностью до экспериментальной ошибки) равно 2; 3) интенсивность спектра имеет угловую зависимость; 4) линии инвертированы по отношению к линии нормального резонансного поглощения; 5) линии асимметричны; 6) интенсивность спектра соответствует концентрации парамагнитных центров $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$.

Необходимо указать также на то, что описываемый спектр ЭПР наблюдается только в антимониде галлия, легированном марганцем.

Если предположить, что у марганца в антимониде галлия, как и в других соединениях $A^{III}B^V$, $3d^5$ -оболочка остается невозмущенной, то линия с $\tilde{g} \sim 4$ может быть обусловлена магнитодипольными переходами между зеемановскими подуровнями центра с $S=5/2$ в сильном внутрискристаллическом поле ромбической симметрии. Теоретическое значение g -фактора, из близких к наблюдаемому экспериментально, такого центра равно 4.28. Это предположение позволяет объяснить наличие угловой зависимости линий и отчасти их инверсию как результат перемешивания состояний с различными знаками проекций момента. Линия меньшей интенсивности при удвоенном значении резонансного поля ($\tilde{g} \sim 2$), с нашей точки зрения, обусловлена двухквантовым переходом между теми же магнитными подуровнями. Как будет показано далее, в предлагаемом приближении может быть построена модель центра марганца, позволяющая качественно объяснить и другие экспериментальные результаты изложенные выше.

При построении модели центра будем исходить из известного из литературы [3] факта, свидетельствующего о том, что нелегированный антимонид галлия всегда является полупроводником p -типа и основным акцептором является вакансия сурьмы (V_{Sb}). Модель такого природного акцептора приведена

и левому кругу соответственно) от магнитного поля при 4.2 К для двух образцов с различным содержанием марганца. Видно, что в области слабых полей степень поляризации практически линейно растет с полем, достигая насыщения в полях $B \geq 3$ Т, при этом величина $\rho_c, \text{ насыщ} \approx 0.3$. Наблюдаемая картина циркулярно поляризованной фотолюминесценции в GaSb<Mn> может быть объяснена, если предположить, что дырка, локализованная на уровне марганца, оказывается поляризованной в результате обменного взаимодействия с $3d$ -электронами иона марганца, на которую она связана.

На рис. 4 представлен спектр ЭПР марганца в антимониде галлия при 3.4 К. Как видно, спектр ЭПР состоит из двух линий с $\tilde{g} \sim 4$ и $\tilde{g} \sim 2$.

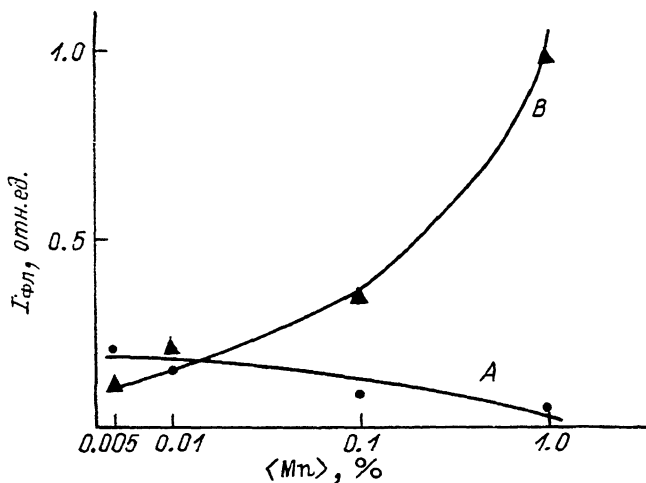


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучательных полос А (зона проводимости—природный акцептор) и В (зона проводимости—марганцевый акцептор) от содержания марганца при $T=2$ К.

на рис. 5, а. Действительно, при изъятии атома Sb из решетки GaSb изымаются четыре состояния орбитальных и пять электронов (электронная конфигурация $5s^25p^3$). Таким образом, на оставшиеся четыре орбиты атомов галлия в этом случае остается три электрона (электронная конфигурация $Ga^0 4s^24p^1$), что обуславливает акцепторный характер V_{Sb} . Неспаренный электрон находится в триплетном состоянии, что, по-видимому, и обуславливает отсутствие спектра ЭПР вакансии сурьмы в GaSb.

Введение марганца, как следует из экспериментов по фотолюминесценции и транспорту носителей в GaSb, приводит к появлению нового акцепторного центра. При этом по данным ЭПР этот центр должен иметь ромбическую сим-

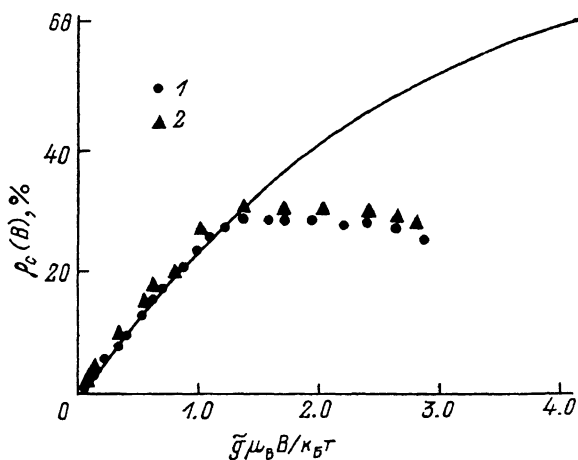


Рис. 3. Зависимость степени циркулярной поляризации от магнитного поля для GaSb $\langle 0.005 \% Mn \rangle$ (1) и GaSb $\langle 0.01 \% Mn \rangle$ (2) при 4.2 К.

Сплошная линия — расчет в соответствии с работой [2].

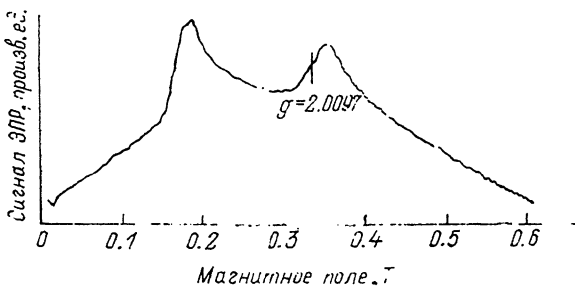


Рис. 4. Спектр ЭПР GaSb<Mn> при 3.4 К.

метрию. Простейшим типом такого центра является центр $V_{Sb}-Mn$, изображенный на рис. 5, б. Действительно, атом марганца (электронная конфигурация $3d^5 4s^2$), сохраняя невозмущенной оболочку $3d^5$, образует насыщенную связь с одним из атомов галлия вакансии Sb, в то время как другая связь оказывается заполненной наполовину, что и обуславливает акцепторный характер такого центра, с одной стороны, и ромбическую симметрию — с другой (рис. 5, б). Очевидно, что в ЭПР будут участвовать только те из центров $[V_{Sb}+Mn]$, которые захватили электрон, т. е. концентрация их не должна превышать фоновой концентрации мелких доноров в GaSb, которая как раз равна $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$, что и наблюдается по ЭПР. В фотолюминесценции же, напротив, участвуют ионизованные центры. При этом электрон из зоны проводимости при низких температурах рекомбинирует с дыркой, центрированной на марганце и обменно взаимодействующей с $3d^5$ -остовом марганца.

Наличие циркулярно поляризованной фотолюминесценции в продольном магнитном поле при 4.2 К, как было отмечено ранее, объясняется поляризацией дырки, локализованной на описанном выше центре.

В нашем случае, когда дырка взаимодействует только с одним ионом, обменное взаимодействие приводит к сложению моментов дырки \vec{J}_h и $3d$ -электронов \vec{J}_{Mn} , $\vec{F} = \vec{J}_h + \vec{J}_{Mn}$. Поскольку $\vec{J}_{Mn} = 5/2$, $\vec{J}_h = 3/2$, в случае антиферромагнитного упорядочения результирующий момент и спин дырки оказываются антипараллельными друг другу. Магнитное поле действует на полный момент \vec{F} и дырка ориентируется. Насыщение поляризации люминесценции соответствует полной ориентации дырок на акцепторах под влиянием марганца. Теоретический расчет зави-

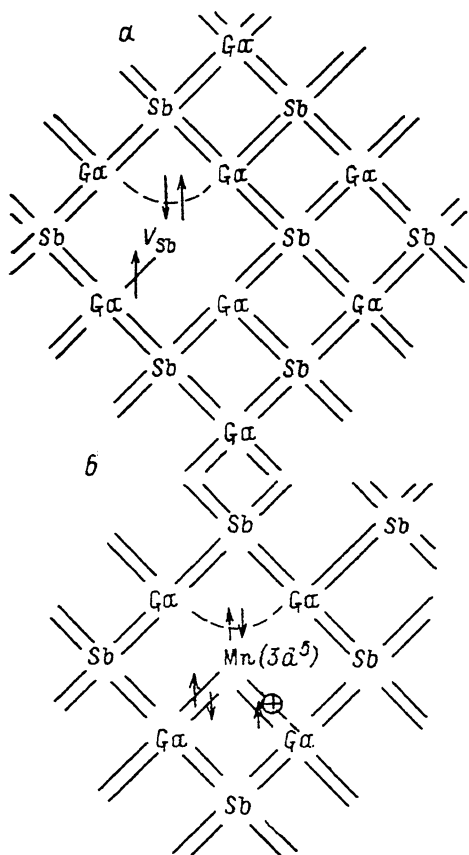
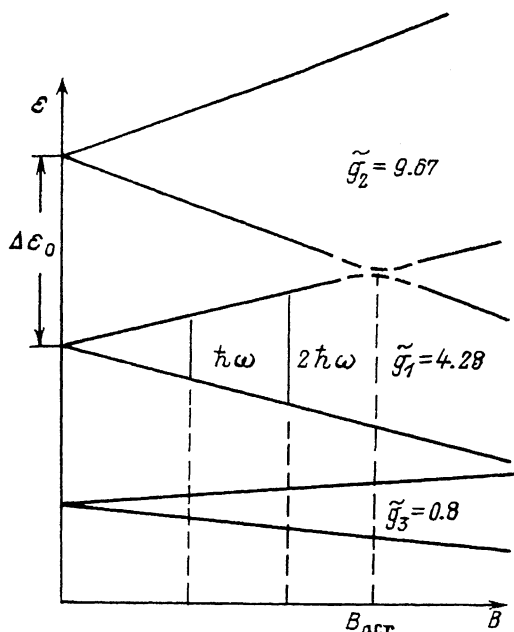


Рис. 5. Конфигурационная схема нелегированного антимонида галлия (а) и модель центра марганца в нем (б).

Рис. 6. Качественная диаграмма зеемановского расщепления уровня $3d^5$ в магнитном поле.



симости степени поляризации от магнитного поля проведен в соответствии с данными работы [2]. Результаты расчета представлены на рис. 3 сплошной линией. Удовлетворительное согласие с экспериментом в области слабых полей достигается при значении \tilde{g} -фактора ~ 4.2 . В области сильных магнитных полей (≥ 3 Т) величина экспериментального значения насыщения степени поляризации ~ 0.3 , а теоретического ~ 0.6 . Насыщение степени поляризации в магнитном поле и низкое по сравнению с расчетным значение можно объяснить, если учесть антипересечение магнитных подуровней примесного центра.

Для пояснения влияния эффекта антипересечения зеемановских уровней $3d^5$ -состояния марганца на степени поляризации фотолюминесценции рассмотрим следующую качественную картину. Будем считать, что взаимодействие $3d^5$ с дыркой сводится к созданию эффективного магнитного поля $3d^5$ -оболочки марганца в месте расположения дырки. Увеличение внешнего магнитного поля приводит к увеличению степени поляризации, т. е. среднего значения магнитного момента марганца, что приводит в свою очередь к росту среднего эффективного магнитного поля на дырке $\langle B \rangle \sim \langle M_{\text{эфф}} \rangle / \Gamma^3$. До точки (по внешнему полю), соответствующей антипересечению зеемановских уровней (рис. 6) Mn ($3d^5$), его эффективный момент остается постоянным, а среднее значение растет с увеличением внешнего поля B_{ext} . Соответственно растет и внутреннее эффективное поле $\langle B_{\text{int}} \rangle$ на дырке. В точке антипересечения эффективный момент на марганец изменяется, и при дальнейшем увеличении B_{ext} его среднее значение остается неизменным, точнее, согласно рис. 6, слабо уменьшается (в силу разности \tilde{g}_1 и \tilde{g}_2). Это в свою очередь приводит к неизменности внутреннего поля на дырке, что и приводит к эффекту насыщения в зависимости степени поляризации люминесценции от магнитного поля (рис. 3).

Такое качественное рассмотрение в духе молекулярного поля позволяет получить оценку начального расщепления в кристаллическом поле ($B=0$) магнитных состояний марганца, используя значение внешнего магнитного поля, соответствующего отклонению зависимости степени поляризации фотолюминесценции от теоретической. Оценка, выполненная в соответствии с данными работы [4], для начального расщепления дает величину порядка 0.28 мэВ.

Анализ ФЛ и ЭПР в соответствии с данными работы [4] позволили оценить g -фактор дырки, локализованной на центре марганца, который оказался равным ~ 0.7 . Полученное значение для g -фактора дырки согласуется с литературными данными [5].

Таким образом, совместные исследования поляризованной в продольном магнитном поле фотолюминесценции и ЭПР подтверждают, что в отличие от арсенида галлия в антимониде галлия марганец образует центр типа $[V_{\text{Sb}} + \text{Mn}, 3d^5 + h]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Van der Meulen I. I. // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. N 1. P. 25—30.
- [2] Карлик И. Я., Меркулов И. А., Мирлин Д. Н., Никитин Л. П., Перель В. И., Сапега В. Ф. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 12. С. 3550—3557.
- [3] Chidley E. T. R., Haywood S. K., Henriques A. B., Mason N. I., Nicholas R. J., Walker P. J. // Semicond. Sci. Techn. 1991. V. 6. N 1. P. 45—54.
- [4] Абрагам А., Блини Б. ЭПР переходных ионов. Т. 1. М., 1972. 651 с.
- [5] Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф., Барбашов М. Н. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 4. С. 654—656.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получена 22.07.1991
Принята к печати 24.07.1991

