

## ПРОЯВЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННОМ ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ ГЕТЕРОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^{IV}B^{VI}$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЬЮ МАРГАНЦА

А. Б. Ройцин, С. В. Пляцко, Ю. С. Громовой,  
А. А. Климов, С. К. Кадышев

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина  
(Получена 28.05.1992. Принята к печати 8.06.1992)

Проведены экспериментальные исследования угловых зависимостей спектров ЭПР  $Mn^{2+}$  в пленках теллурида и селенида свинца, выращенных на подложках щелочно-галогидных соединений методом лазерной квазинепрерывной эпитаксии.

Теоретически описаны угловые зависимости эффективных значений константы сверхтонкого взаимодействия,  $g$ -фактора и полуширины линий, вызванные аксиальной константой  $D$ , возникающей в пленках из-за напряжений, обусловленных несоответствием постоянных решеток и коэффициентов термического расширения в гетеросистеме пленка—подложка.

*Введение.* Твердые растворы на основе полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  являются одним из основных и наиболее перспективных материалов для выращивания гетероструктур, структур с квантовыми ямами и сверхрешеток, которые эффективно функционируют в ближней и средней ИК областях спектра. Однако на данном этапе существует целый ряд технологических трудностей, связанных с их получением. Во-первых, высокие температуры выращивания препятствуют образованию в композиционных и легированных структурах резких металлургических границ раздела. Во-вторых, отсутствуют полупроводниковые и диэлектрические подложки, которые бы удовлетворяли основным требованиям (близости постоянных решеток и коэффициентов линейного расширения) выращивания структурно совершенных гетеросистем. И если в первом случае проблема в перспективе может быть решена [1, 2], то во втором случае необходимо детальное изучение механизмов дефектообразования и природы механических напряжений в пограничных слоях, что особенно важно при исследовании структур с квантовыми ямами и сверхрешеток. Это связано с тем, что активная область в этом случае соизмерима с толщиной слоев, поэтому наличие механических напряжений будет эффективно генерировать центры рассеяния и безызлучательной рекомбинации, влиять на зонные и примесные состояния, распределение примесей и т. д.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния подложки на спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) марганца в пленках теллурида и селенида свинца, выращенных методом лазерной квазинепрерывной эпитаксии.

### 1. Эксперимент

а) *Условия получения пленок.* Пленки  $PbTe: Mn$ ,  $PbSe: Mn$  выращивались методом лазерной квазинепрерывной эпитаксии на свежих сколах щелочно-галогидных монокристаллических подложек  $KCl$ ,  $KBr$  в вакууме при давлении  $\sim 10^{-6}$  Тор и температуре подложек  $150\text{—}200^\circ C$ . В качестве источника-мишени

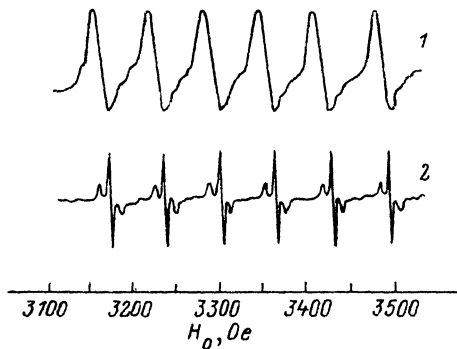


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в  $PbTe : Mn/KCl$ : 1 — монокристалл, который использовался в качестве источника напыления; 2 — пленка, магнитное поле  $H$  перпендикулярно ее поверхности.  $T = 20$  К.

для напыления были использованы монокристаллы  $PbTe : Mn$ ,  $PbSe : Mn$ , выращенные методами Чохральского и направленной кристаллизации из расплава, с концентрацией примеси марганца  $N_{Mn} = 5 \cdot 10^{17} - 6.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Распыление мишени-источника проводилось лазерным излучением с плотностью мощности  $10^4 - 10^5 \text{ Вт/см}^2$ . Выращенные слои имели зеркальную поверхность и были монокристаллическими.

При исследовании рентгеновского отражения полуширина пика дифракционного отражения для рефлексов 100 не превышала 2 мин для слоев толщиной  $h \approx 7$  мкм и уменьшалась до 45 с при толщине  $h \leq 2$  мкм, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве слоев.

Пленки  $PbTe : Mn$ ,  $PbSe : Mn$ , полученные методом лазерной квазинепрерывной эпитаксии, обладали проводимостью электронного типа, концентрацией носителей тока  $n_{77} \approx 1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\mu_{77} \approx (1 \div 4) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , характерной для наиболее совершенных нелегированных монокристаллов  $PbTe$ ,  $PbSe$ . Концентрация электронов при этом не зависела от концентрации примеси марганца в мишени, а определялась технологическими условиями роста. На температурных зависимостях коэффициента Холла не проявлялись какие-либо особенности по сравнению с нелегированными пленками  $PbTe$ ,  $PbSe$ , выращенными в аналогичных условиях [1].

б) *Электронный парамагнитный резонанс.* Исследование ЭПР проводилось на установке Varian-E12 в области температур 4.2—300 К на частоте  $\nu = 9$  ГГц.

Спектр ЭПР в слоях  $PbTe : Mn/KCl$  (рис. 1, кривая 2), когда магнитное поле  $H_0$  ориентировано перпендикулярно плоскости пленки, состоит из шести линий сверхтонкой структуры (СТС) ( $PbTe$  имеет решетку типа  $NaCl$ ), обусловленных взаимодействием  $3d^5$ -электронов с собственным ядерным моментом  $I = 5/2$  изотопа  $^{55}Mn$ , с полушириной  $\Delta H = 4.5$  Э. Вблизи каждой из линий СТС наблюдается два спутника, обусловленных суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ)  $3d^5$ -электронов  $Mn^{2+}$  с ядерными моментами изотопов  $^{125}Te$  и  $^{123}Te$  ( $I = 1/2$ ) первой координационной сферы, природное содержание которых 6.97 и 8.95% соответственно.

На рис. 2 приведен фрагмент спектра ЭПР пленок  $PbTe : Mn$  при различных ориентациях  $H_0$  относительно плоскости пленки. В спектрах ЭПР слоев  $PbSe : Mn$  линии суперсверхтонкой структуры (ССТС) не наблюдались, что, по-видимому, связано с большой полушириной ( $\Delta H = 6.5$  Э) линии СТС (распространенность изотопа  $^{77}Se$  составляет 8.3%).

При отклонении магнитного поля  $H_0$  от нормали к поверхности пленки интенсивности линий СТС и ССТС падают, а полуширина их увеличивается.

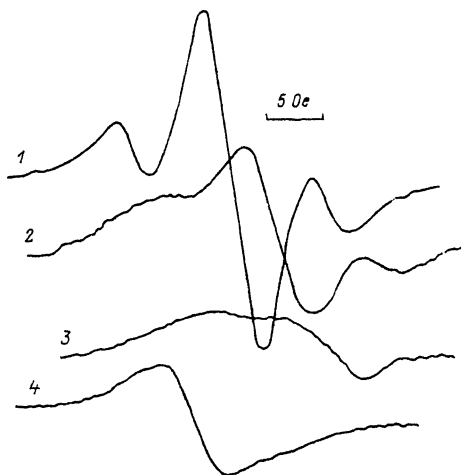


Рис. 2. Фрагмент спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в пленках  $PbTe : Mn/KCl$  при разных углах  $\theta$  между нормалью к пленке и направлением магнитного поля.  $\theta$ , град: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 45, 4 — 90.  $T = 20$  К.

Когда угол  $\theta > 35^\circ$ , ССТС в спектрах не проявляется, а при  $\theta = 90^\circ$  проявляются только линии СТС с полушириной  $\Delta H \cong 15$  Э (рис. 2). Линии ССТС при этом отсутствуют. Наряду с этими изменениями происходит сдвиг спектра ЭПР по магнитному полю.

Таким образом, полуширина линии СТС, их интенсивность, эффективные константы  $A$  и  $g$ -фактор имеют угловую зависимость.

Совокупность полученных результатов можно объяснить наличием в пленках  $PbTe : Mn$ ,  $PbSe : Mn$  аксиальной деформации, возникающей из-за несоответствия постоянных решеток, а также из-за различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки.

## 2. Теория

$PbTe$  и  $PbSe$  (в чистом виде) представляют собой кристаллы кубической симметрии. Однако под действием подложки спектр ЭПР искажается и приобретает асимметричную симметрию с уширением линий. Из-за сильного уширения видны лишь линии сверхтонкого взаимодействия (СТВ) перехода  $M = 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ . Для описания спектра ЭПР спин-гамильтониан в общепринятых обозначениях можно представить в виде

$$W = g\beta HS + D \left[ S^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + ASI - g\beta HI. \quad (1)$$

Выбирая первое слагаемое в (1) в качестве оператора нулевого приближения, а остальные — в качестве возмущения, для резонансного значения магнитного поля ( $H_r$ ) с точностью до третьего порядка теории возмущений получаем [3]

$$H_r = H_c + H_\theta,$$

$$H_c = H_0 - Am + \frac{A^2}{2H_0} \left( m^2 - \frac{35}{4} \right) + \frac{15A^3 m}{4H_0^2},$$

$$H_\theta = f_1(\theta) - m [f_2(\theta) + f_3(\theta)], \quad H_0 = h\nu/g\beta,$$

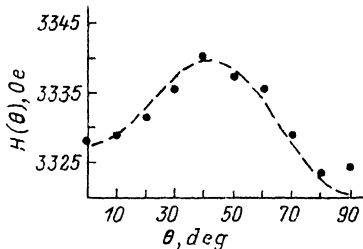


Рис. 3. Угловая зависимость резонансного поля  $H(\theta)$  спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в пленках  $PbTe : Mn/KCl$  при 20 К.

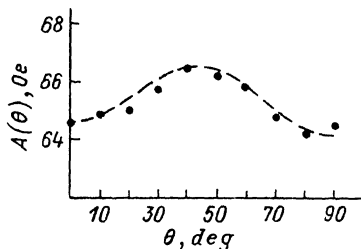


Рис. 4. Угловая зависимость эффективного значения константы  $A(\theta)$  в пленках  $PbTe : Mn/KCl$  при 20 К.

$$f_1(\theta) = \frac{2D^2}{H_0} \sin^2 \theta (9 \cos^2 \theta - 1),$$

$$f_2(\theta) = \frac{32AD^2}{H_0^2} \sin^2 2\theta,$$

$$f_3(\theta) = \frac{4A^2}{H_0^2} Dn, \quad n = 3 \cos^2 \theta - 1. \quad (2)$$

На рис. 3 и 4 приведены графики зависимости соответственно  $H(\theta)$  и  $A(\theta)$ , определенные выражениями

$$H(\theta) = \frac{h\nu}{\beta g(\theta)} = \frac{H_r(m) + H_r(-m)}{2} = H_0 + \frac{A^2}{2H_0} \left( m^2 - \frac{35}{4} \right) + f_1(\theta),$$

$$A(\theta) = \frac{H_r(5/2) - H_r(-5/2)}{5} = |A| - \frac{15A^3}{4H_0^2} + |f_2(\theta)| - f_3(\theta). \quad (3)$$

В (3) учтено, что  $A$  — отрицательная величина.

Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР  $Mn^{2+}$  в пленках  $PbTe : Mn$  и  $PbSe : Mn$  при  $T = 20$  К позволил установить, что теоретические и экспериментальные кривые хорошо согласуются при следующих значениях констант спин-гамильтониана: для  $PbTe : Mn$  —  $g = (1.9975 \pm 0.0005)$ ,  $A = -(64.6 \pm 0.5)$  Э,  $a_{Te} = (16.93 \pm 0.5)$  Э,  $D = -(107.1 \pm 0.5)$  Э, для  $PbSe : Mn$  —  $g = (1.9949 \pm 0.0005)$ ,  $A = -(71.0 \pm 0.5)$  Э,  $D = -(56.8 \pm 0.5)$  Э, где  $a_{Te}$  — константа ССТВ с атомами теллура.

Проявление в спектрах ЭПР линий ССТС в пленках  $PbTe : Mn$ , значительно меньшая полуширина линий СТС в пленках  $PbSe : Mn$ , чем в монокристаллах ( $\Delta H = 13$  Э), а также различия в значениях  $g$ -факторов свидетельствуют о том, что примесь  $Mn$  в исследуемых пленках в отличие от монокристаллов занимает узельное положение в металлической под решетке теллурида и селенида свинца.

Переходя к рассмотрению угловой зависимости ширины линий, отметим, что причиной неоднородного уширения линий является разброс значений константы  $D$ , вызванный возникающими из-за наличия подложки натяжениями. Общее выражение для формы линий можно представить в виде [4]

$$F(H) = \int_{D_0 - d_1}^{D_0 + d_2} \varphi(H - H_r) V \rho dD, \quad (4)$$

где  $\varphi$  — индивидуальная форма линии,  $V$  — вероятность перехода,  $\rho$  — закон распределения параметра  $D$  в пределах  $D_0 - d_1 \leq D \leq D_0 + d_2$ , а  $D_0$  — его среднее значение, найденное выше. В рассматриваемом случае параметр  $V$  определяется в основном зеemanовским слагаемым, и его можно считать не зависящим от  $D$ :  $V \equiv V_0 = (g\beta H_1)^2 (S_x)^{-1/2} \approx 1/2$ , где  $H_1$  — амплитуда переменного магнитного поля, вызывающего переходы.

Представим, согласно (2),  $H_r$  в виде  $H_r = H_c + PD^2$ , где

$$P = \frac{2 \sin^2 \theta}{H_0} \left[ \left( g + \frac{64m|A|}{H_0} \right) \cos^2 \theta - 1 \right].$$

При этом мы для простоты пренебрегаем слагаемым  $f_3(\theta)$ , линейным по  $D$  в силу его малости. Взяв в качестве  $\varphi$   $\delta$ -функцию, т. е. предположив, что ширина индивидуальной формы линии значительно меньше ширины результирующей линии, получим для формы линии и ее первых двух производных выражения ( $P > 0$ )

$$F(H) = \frac{V_0}{2Pz} \rho(z), \quad \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{V_0}{4P^2 z^3} \left[ z \frac{d\rho}{dz} - \rho \right],$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = \frac{V_0}{8P^3 z^5} \left[ z^2 \frac{d^2 \rho}{dz^2} - 3z \frac{d\rho}{dz} + 3\rho \right],$$

$$z = \left( \frac{h}{P} \right)^{1/2}, \quad h = H - H_c, \quad (5)$$

$D_0 - d \leq z \leq D_0 - d_1$  и соответственно  $(D - d_1)^2 P \leq h \leq (D + d_2)^2 P$ . Уже из общих формул (5) видно, что даже при симметричном распределении  $\rho$  форма линии и ее производная будут асимметричными. Так, в случае гауссовой формы  $\rho = K \exp[-(D - D_0)^2/a^2]$  имеет место смещение нуля  $\partial F/\partial H$  в сторону низких полей на величину  $a^2 P$ . При этом интенсивность высокополевого экстремума меньше низкополевого примерно в  $(1 - \sqrt{2}a/D_0)$  раз, а расстояние между экстремумами определяется выражением

$$\Delta H_{rr} = 2\sqrt{2} a D_0 P. \quad (6)$$

При  $P < 0$  следует во всех формулах заменить  $P$  на  $|P|$  и поменять пределы изменения  $H$ .

На рис. 5 проведено сопоставление угловых зависимостей теоретических и экспериментальных значений  $\Delta H_{rr}$  для  $\text{PbTe} : \text{Mn}$  на подложке  $\text{KCl}$ , при этом к  $(\Delta H_{rr})_{th}$ , полученным по формуле (6), добавлен не зависящий от  $\theta$  член, заимствованный из эксперимента при  $\theta = 0$ . Из сопоставления теории и эксперимента оценен параметр  $a = 38$  Э.

### Обсуждение результатов

Из проведенного выше сопоставления теории и эксперимента видно, что все особенности поведения спектров ЭПР  $\text{PbTe} : \text{Mn}$  (а также  $\text{PbSe} : \text{Mn}$ ) описываются в следующей модели. Различия постоянных решеток и коэффициентов термического расширения в гетеросистеме пленка—подложка искажают кубическую симметрию образца, превращая ее в аксиальную, характеризующуюся параметром  $D$ . При этом отсутствие угловой зависимости резонансного поля в плоскости пленки указывает на равенство нулю постоянной части константы ромбической симметрии и кубической константы кристаллического поля, стоящей при чет-

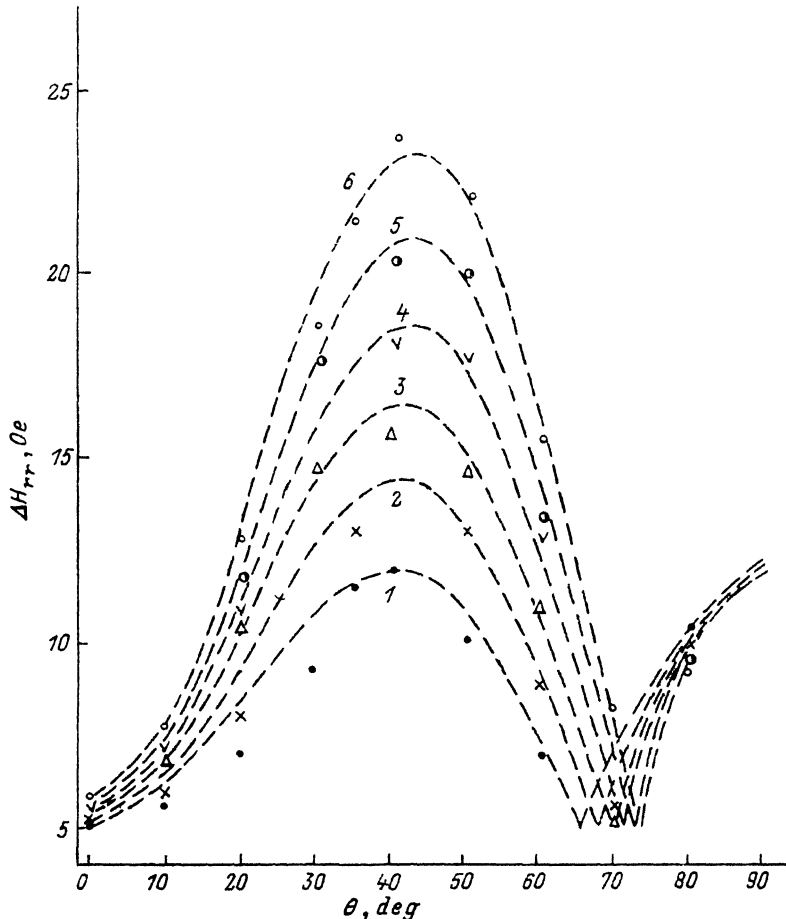


Рис. 5. Угловые зависимости полуширины линий СТС спектра ЭПР  $Mn^{2+}$  в пленках  $PbTe : Mn/KCl$  при 20 К. Штриховые линии — расчет, точки — эксперимент.  $m$ : 1 —  $(-5/2)$ , 2 —  $(-3/2)$ , 3 —  $(-1/2)$ , 4 —  $1/2$ , 5 —  $3/2$ , 6 —  $5/2$ .

вертых степенях операторов проекций спина. Возникающие натяжения распределены в пленке неравномерно. Это приводит к зависимости параметра аксиальности  $D$  от местоположения иона  $Mn^{2+}$  в пленке; в спектре ЭПР это проявляется в виде уширения линий.

Наиболее вероятное значение параметра  $D$ , как следует из нашей работы, 107 Э для  $PbTe : Mn$  и 56.8 Э для  $PbSe : Mn$ , что указывает на достаточно сильное искажение кубической решетки [5]. В предположении гауссовского распределения значений  $D$  в пленке получаем для разброса величины  $D$  (т. е. половины ширины на половине высоты) значения  $\sigma/\sqrt{\ln 2} \approx 31$  Э в случае  $PbTe : Mn$ . Подобная величина отклонения свидетельствует о том, что вклад чисто кубической части пленки мал и натяжения распространяются почти по всей толщине пленки.

Проведенные эксперименты позволяют в принципе провести и иную (эквивалентную) интерпретацию, если параметр  $D$  и его изменения  $\sigma$  выразить через компоненты тензора деформации [5], а затем, зная тензор упругости, — через компоненты тензора напряжений. Это позволяет оценить характер распределения деформаций и напряжений, а также их величину. Иногда поступают иначе [6]: предполагают определенный закон распределения напряжений и, последовательно

переходя к параметрам спин-гамильтониана, находят форму линии ЭПР. Представляло бы, однако, интерес нахождение закона распределения напряжений или деформаций из «первых принципов» при определенных предположениях о дефектной структуре на границе раздела пленка—подложка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] С. В. Пляцко, Ю. С. Громовой, Г. Е. Костюнин. ФТП, 25, 427 (1991).
- [2] Yu. S. Gromovoj, S. V. Plyatsko, G. E. Kostyunin. Mater. Lett., 3, 18 (1992).
- [3] В. М. Маевский, Н. И. Витриховский, Е. В. Моздор, А. Б. Ройцин. Поверхность, вып. 88 (1983).
- [4] И. Н. Кравцова, А. Б. Ройцин. Квантовая электроника, вып. 59 (1989).
- [5] С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. М. (1972).
- [6] W. Gehlhoff, K. H. Segsa. Phys. St. Sol. (b), 118, 703 (1983).

Редактор Л. В. Шаронова

---