

Гурин Александр Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ И
НАНОСТРУКТУР A_2B_6 С МАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ МЕТОДОМ
ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Романов Николай Георгиевич

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук,
профессор
Демихов Евгений Иванович
ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук

Кандидат физико-математических наук,
доцент
Ильин Владимир Алексеевич
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный электротехнический университет»

Ведущая организация ФГАОУВО «Санкт-Петербургский Политехнический
Университет Петра Великого»

Защита состоится в на заседании
диссертационного совета Д 002.205.01 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, расположенном по
адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФТИ им. А.Ф.
Иоффе, адрес сайта: www.ioffe.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенных печатью,
просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря
диссертационного совета Д 002.205.01.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.

Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Настоящая работа посвящена изучению кристаллов и наноструктур на основе перспективного класса материалов, сочетающих в себе полупроводниковые и магнитные свойства (разбавленные магнитные полупроводники), методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Были исследованы полупроводниковые наноструктуры с одиночными и множественными квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te и монокристаллические подложки ZnO, используемые для выращивания наноструктур и содержащие примесные магнитные ионы.

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) – полупроводники, в немагнитной решетке которых растворяется небольшое (как правило, до нескольких %) количество магнитных ионов, интенсивно исследуются с конца семидесятых годов. Легирование позволяет плавно изменять параметры электронной структуры и следить за изменением их магнитных свойств. Наиболее характерной особенностью РМП является сильное обменное взаимодействие электронов и дырок с локализованными магнитными моментами, которое приводит к таким ярким эффектам, как гигантские спиновые расщепления зонных состояний, образование магнитного полярона и перенос энергии экситонного возбуждения к локализованным магнитным моментам [1]. Исследование спин-зависимых взаимодействий носителей заряда с локализованными магнитными моментами в структурах на основе таких систем представляет большой интерес.

Исторически первыми РМП были полупроводники группы A_2B_6 , в которые вводился марганец. Ионы марганца хорошо растворялись в матрице, обладали большим магнитным моментом ($S = 5/2$) и были электрически нейтральны относительно подрешетки металла, не изменяя концентрации свободных носителей заряда. В девяностые годы РМП, по существу, стали модельными объектами, обладающими рекордной чувствительностью их параметров к магнитному полю и другим внешним воздействиям, которые в зависимости от состава матрицы, типа и концентрации магнитной примеси могли находиться в парамагнитном, антиферромагнитном и ферромагнитном состояниях. Новый всплеск интересов к

РМП был вызван появлением нового раздела физики полупроводников – спинтроники или спиновой электроники, в основе которой лежит идея использования для переноса, обработки и накопления информации спина электрона, что приводит к ряду преимуществ по сравнению с современной микроэлектроникой [2]. Для переворота электронного спина магнитным полем требуется значительно меньше энергии, и происходит он быстрее перемещений электронных зарядов под действием электрического поля. Поэтому можно рассчитывать, что управление спиновыми состояниями позволит создавать в будущем сверхмалые логические элементы и компьютерные компоненты большой информационной емкости с огромным быстродействием и малым энергопотреблением. Кроме того, спинтоника открывает возможности для реализации принципиально новых функциональных устройств – оптических и квантовых компьютеров.

Низкоразмерные полупроводниковые структуры на основе квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te обладают такими свойствами, а также характеризуются сильной люминесценцией и резкими краями поглощения, формируемыми экситонами, что делает их весьма привлекательными для применений в спинтронике.

Еще одним перспективным классом полупроводников является широкозонные полупроводниковые оксиды, легированные переходными металлами. Монокристаллы ZnO представляют собой прямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны 3.3 эВ. Интерес к оксиду цинка обусловлен перспективами его применения в оптоэлектронике [3]. ZnO по своим свойствам напоминает другой широкозонный полупроводник – GaN, который широко применяется при изготовлении зеленых, сине-фиолетовых и белых источников света (светодиодов или лазеров). В то же время ZnO обладает рядом преимуществ перед GaN: возможность изготовления достаточно чистых объемных монокристаллов ZnO, большая энергия связи экситона (порядка 60 мэВ). Технология выращивания ZnO существенно проще, что должно вылиться в меньшую стоимость устройств на основе ZnO. Ионы Fe^{3+} , присутствующие даже в номинально чистых кристаллах ZnO, рассматриваются в настоящее время как перспективный кубит для квантовых компьютеров [4].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и основанные на ЭПР методы являются очень тонким инструментом для изучения малых расщеплений энергетических уровней различных систем под действием внешнего магнитного поля, а также воздействий внутри исследуемых систем [5]. Метод ЭПР является основным при определении электронной структуры различных дефектов и возбуждений в полупроводниках. Однако, вследствие сравнительно низкой чувствительности традиционного метода ЭПР, исследования систем пониженной размерности этим методом широкого распространения не получили. Оптические методы обладают намного большей чувствительностью и пространственной селективностью, но их энергетическое разрешение и возможность получить структурную информацию о дефекте на микроскопическом уровне не могут сравниться с методами радиоспектроскопии.

Достоинствами оптической спектроскопии и магнитного резонанса обладает метод двойного микроволново-оптического резонанса — оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР). Метод ОДМР на сегодняшний день зарекомендовал себя как эффективный инструмент для исследований в области физики полупроводников и твердого тела, позволяющий получить детальную информацию об электронной структуре дефектов и экситонов, а также о спин-зависимых рекомбинационных процессах. Высокая чувствительность, хорошее разрешение по энергии и пространственная селективность позволяют использовать метод ОДМР для изучения наноструктур, таких как квантовые ямы и квантовые точки, сверхрешетки, нанокристаллы [6].

Цели диссертационной работы заключались в исследовании методом ОДМР взаимодействия носителей и примесных магнитных ионов в наноструктурах $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$, изучении спин-зависимых процессов в монокристаллах ZnO , содержащих примесные магнитные ионы и используемых в качестве подложек при выращивании эпитаксиальных наноструктур, а также в развитии методики ОДМР в высокочастотном СВЧ диапазоне (94 ГГц).

Для достижения поставленных целей, решались следующие **задачи**:

1. Усовершенствование микроволновой системы спектрометра ОДМР 3-мм диапазона (94 ГГц) с квазиоптическим микроволновым трактом и развитие методики регистрации ОДМР в наноструктурах на основе магниторазбавленных полупроводников.
2. Исследования методом ОДМР наноструктур на основе (CdMn)Te с квантовыми ямами, содержащими избыточную концентрацию дырок и проявляющих необычные магнитооптические свойства. Изучение влияния избыточных дырок на взаимодействие носителей и связанных с магнитной примесью центров. Выяснение структуры спектров ОДМР и причин их анизотропии. Расчеты и моделирование спектров ОДМР и их угловых зависимостей с помощью специальных компьютерных программ.
3. Изучение влияния эффектов пространственного ограничения в полупроводниковых структурах с множественными квантовыми ямами (CdMn)Te различной ширины на оптически индуцированные парамагнитные системы, ответственные за резонансные магнитооптические эффекты.
4. Исследование спин-зависимых рекомбинационных процессов в кристаллических подложках ZnO, используемых для выращивания наноструктур и содержащих примеси переходных металлов. Выяснение механизма возбуждения люминесценции ионов Fe³⁺ в кристаллах ZnO.

Научная новизна работы:

1. Разработана безрезонаторная схема высокочастотного (94 ГГц) ОДМР спектрометра для исследования низкоразмерных структур, обеспечивающая повышение чувствительности и возможность диагностики наноструктур с пространственным разрешением. Развита новая методика регистрации ОДМР в квантовых ямах на основе магниторазбавленных полупроводников A₂B₆.
2. Впервые исследован ОДМР в наноструктурах (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовыми ямами, содержащими двумерный дырочный газ (2DHG). Обнаружено создание в

таких ямах обменно-связанных комплексов, образованных ионами марганца и локализованными дырками. Определены параметры таких комплексов.

3. Впервые изучено влияние эффектов пространственного ограничения на анизотропию спектров ОДМР наноструктур (CdMn)Te/(CdMg)Te с несколькими квантовыми ямами различной ширины, разделенными широкими (порядка 30 нм) барьерами. Обнаружено создание избыточной концентрации дырок в более узких ямах структуры вследствие направленного туннелирования электронов в сторону более широких ям.
4. В монокристаллических подложках ZnO впервые зарегистрирован ОДМР ионов железа. Показано, что люминесценция ионов Fe^{3+} возбуждается за счет передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации.
5. В спектрах послесвечения кристаллов ZnO:Fe обнаружено излучение ионов Fe^{3+} . Установлен механизм возбуждения ионов Fe^{3+} .

Научная и практическая значимость диссертационного исследования

Разработанная безрезонаторная схема регистрации ОДМР на частоте 94 ГГц позволила значительно повысить чувствительность измерений и расширить круг исследуемых объектов: снять ограничения по размерам образцов, а также проводить диагностику низкоразмерных структур с пространственным разрешением.

Полученные результаты исследований квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te значительно расширили круг знаний об их спектроскопических свойствах и процессах, происходящих в исследуемых наноструктурах при создании в них избыточной концентрации дырок.

Результаты исследований монокристаллов оксида цинка, содержащих примеси железа, которые являются перспективным материалом для создания нового класса РМП, позволили установить связь между процессами спин-зависимой рекомбинации глубоких акцепторов Li и мелких доноров и внутрицентральной люминесценцией ионов железа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В наноструктурах (CdMn)Te/(CdMg)Te с квантовыми ямами, содержащими двумерный дырочный газ, создаются обменно-связанные комплексы,

образованные ионами марганца и локализованными дырками, которые, наряду с «изолированными» ионами марганца, влияют на магнитооптические свойства структуры.

2. В наноструктурах $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$ с квантовыми ямами различной ширины происходит направленное туннелирование электронов к более широким ямам, в результате чего в узких ямах создается избыточная концентрация дырок и создаются комплексы, образованные ионами марганца и локализованными дырками.
3. В квантовых ямах $(\text{CdMn})\text{Te}/(\text{CdMg})\text{Te}$ с избыточной концентрацией дырок имеется распределение обменно-связанных комплексов, в которых локализованная дырка взаимодействует с несколькими ионами марганца. Оценены их параметры (обменные взаимодействия, g -факторы дырки).
4. В монокристаллах ZnO , выращенных гидротермальным методом и содержащих примесь железа, впервые зарегистрирован сигнал ОДМР ионов железа. Методом ОДМР установлено, что люминесценция Fe^{3+} возбуждается вследствие передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием самых современных экспериментальных методов, применением при исследовании ОДМР различных высокочастотных диапазонов, использованием образцов, полученных из различных источников, анализом результатов исследований, проведенных в различных экспериментальных условиях, согласованностью с результатами, полученными с помощью других методов, а также их соответствием теоретическим расчетам, выполненным с помощью специальных компьютерных программ.

Апробация результатов работы

Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: *International Symposium «SpinWaves»* (2011, St.-Petersburg, Russia), Международная молодежная конференция ФизикА.СПб (2011, Санкт-Петербург, Россия), 8-ая молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его

приложения Spinus 2011» (2011, Санкт-Петербург, Россия), Международная молодежная конференция Физика.СПб (2012, Санкт-Петербург, Россия), 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (2012, Beijing, China), 21st *International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology»* (2013, St.-Petersburg, Russia), XI Российская конференция «Физика полупроводников» (2013, Санкт-Петербург, Россия), APES-IES-SEST2014 Joint Conference of 9th Asia-Pacific EPR/ESR Society Symposium – 1st International EPR (ESR) Society Symposium 53rd SEST Annual Meeting (2014, Nara, Japan), 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (2015, Paris, France).

Публикации:

Основные результаты работы отражены в 5 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1-A5].

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 106 страниц, включая 34 рисунка.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели диссертационной работы, обосновывается научная и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, а также информация об апробации работы, структуре диссертации и содержании работы.

В **главе 1** представлен обзор литературы, посвященный методу оптически детектируемого магнитного резонанса, а также исследованиям низкоразмерных полупроводниковых структур с квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te и кристаллических подложек ZnO, содержащих примеси переходных металлов.

Приведено описание метода оптически детектируемого магнитного резонанса, который сочетает в себе достоинства метода ЭПР и оптических методов. Рассмотрены принцип этого метода, а также накладываемые на него ограничения. Обсуждаются вопросы применения методики ОДМР для исследования рекомбинационных процессов в полупроводниках.

Дано описание исследований полупроводниковых структур с квантовыми ямами на основе разбавленных магнитных полупроводников (РМП), у которых наблюдается сильное обменное взаимодействие электронов и дырок с локализованными магнитными моментами, что приводит к гигантскому спиновому расщеплению зонных состояний, образованию магнитного полярона и переносу энергии экситонного возбуждения к локализованным магнитным моментам. Полупроводниковые нанокристаллы интересны высокой излучательной способностью вследствие эффектов пространственного ограничения носителей заряда.

Рассмотрены работы по исследованию кристаллов ZnO, которые являются идеальными излучателями и представляют большой интерес для применений в электронике и оптоэлектронике. Пластины ZnO можно использовать в качестве подложек при выращивании наноструктур. В последнее время монокристаллы оксида цинка с магнитными примесями рассматриваются в качестве перспективного материала для спинтроники.

Вторая глава посвящена методике эксперимента. Дается описание исследованных образцов и экспериментальных установок.

Полупроводниковые структуры с квантовыми ямами (CdMn)Te/(CdMg)Te были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке из полуизолирующего арсенида галлия и содержали квантовые ямы (CdMn)Te шириной от 4 до 12 нм. Концентрация марганца составляла 1–2%.

Монокристаллы ZnO выращивались гидротермальным методом. Выращенные таким образом кристаллы содержат примесные ионы Mn, Fe, Co, а также Li, что подтверждается зарегистрированными нами спектрами ЭПР. Исследовались также коллоидные нанокристаллы ZnO размерами 3–6 нм.

Для исследований ОДМР использовался спектрометр, работающий на частотах 35 ГГц и 94 ГГц с заливным магнитооптическим гелиевым криостатом, позволяющим получать температуру вплоть до 1.8 К и магнитное поле до 4 Тл. Спектры ОДМР регистрировались по интенсивности фотолюминесценции. Фотолюминесценция квантовых ям возбуждалась полупроводниковым лазером с длиной волны 650 нм (1

Вт/см²) и регистрировалась с помощью монохроматора и фотоумножителя. Фотолюминесценция кристаллов ZnO возбуждалась УФ светом дуговой дейтериевой лампы или полупроводниковым лазером 405 нм.

Линии люминесценции экситонов и заряженных экситонов (трионов) в квантовых ямах на основе магниторазбавленных полупроводников A₂B₆ смещаются при изменении магнитного поля и при магнитном резонансе. Для исследования ОДМР в таких системах была разработана методика регистрации ОДМР на фиксированной длине волны. При этом спектральное разрешение и длина волны регистрации выбирались таким образом, чтобы интенсивность люминесценции была пропорциональна сдвигу линий.

Для ОДМР-исследований на частоте 94 ГГц совместно с ЗАО ДОК (Санкт-Петербург) был разработан мощный высокостабильный генератор с умножением частоты (выходная мощность до 100 мВт, стабильность частоты – $5 \cdot 10^{-7}$). Была применена безрезонаторная схема спектрометра оптически детектируемого магнитного резонанса высокочастотного W-диапазона (94 ГГц) с использованием квазиоптического микроволнового тракта, показанная на Рис. 1. Особенностью предложенной схемы является использование вставки внутри криостата – «концентратора» микроволнового поля, состоящего из двух рупорных антенн, соединенных отрезком круглого волновода. Использование такого «концентратора» позволило значительно повысить чувствительность измерений, как это в показано на Рис. 2, на котором приведены спектры ОДМР нанокристаллов ZnO, зарегистрированные по послесвечению. Отсутствие резонатора снимает ограничение на размер исследуемых образцов и обеспечивает возможность локальной диагностики наноструктур с пространственным разрешением по поверхности образца.

Третья глава посвящена исследованию структур с одиночными квантовыми ямами (КЯ), содержащими двумерный дырочный газ. Исследовалась структура с квантовой ямой (CdMn)Te/(CdMg)Te (1% Mn) шириной 10 нм. Толщина поверхностного слоя составляла 17 нм. Хотя эти квантовые ямы специально не легировались, благодаря поверхностным состояниям при оптическом возбуждении в них создавалась избыточная концентрация дырок (двумерный дырочный газ, 2DHG).

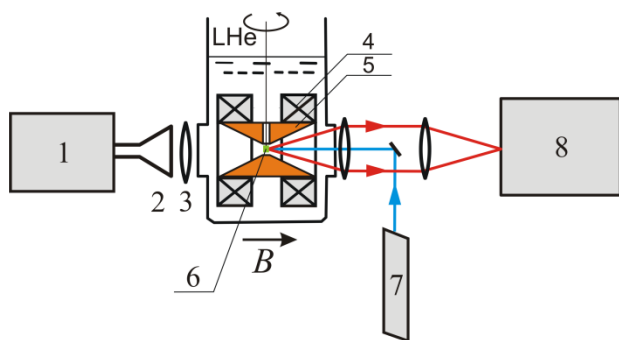


Рис. 1 Схема ОДМР-спектрометра 94 ГГц.

- 1 – генератор
- 2 – рупорная антенна
- 3 – фторопластовая линза
- 4 – сверхпроводящий магнит
- 5 – концентратор поля,
- 6 – образец
- 7 – лазер
- 8 – монохроматор и фотоумножитель

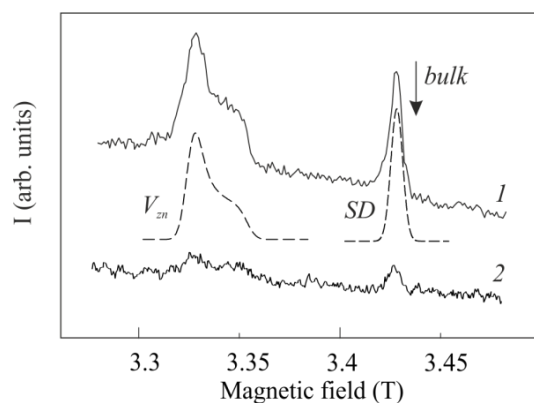


Рис. 2 Спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные при температуре 1.8К по послесвечению коллоидных нанокристаллов ZnO: 1 – без использования «концентратора» микроволнового поля, 2 – с его использованием. Пунктиром показаны симулированные спектры ОДМР акцепторов (вакансий цинка) и мелких доноров

В квантовых ямах с 2DHG было обнаружено два анизотропных сигнала ОДМР с различными угловыми зависимостями. На Рис. 3 показаны схема образца и угловые зависимости спектров ОДМР на частотах 35 и 94 ГГц. Наряду с узкой слабо анизотропной линией, приписанной изолированным ионам марганца, наблюдалась широкая сильно анизотропная линия, которая смещалась в высокие поля при увеличении угла между направлением магнитного поля и осью роста структуры [001]. Для сравнения мы исследовали также структуру с квантовой ямой, которая не содержала двумерного дырочного газа.

Наблюдаемая анизотропия спектров связана с тем, что при низких температурах в высоких магнитных полях регистрируются только переходы между низшими магнитными подуровнями центров марганца, так как они преимущественно населены. В случае, когда энергетические уровни расщеплены в нулевом поле (расщепление тонкой структуры при понижении симметрии окружения, обменные

взаимодействия) наблюдаемые в эксперименте спектры становятся анизотропными, несмотря на изотропный g -фактор марганца.

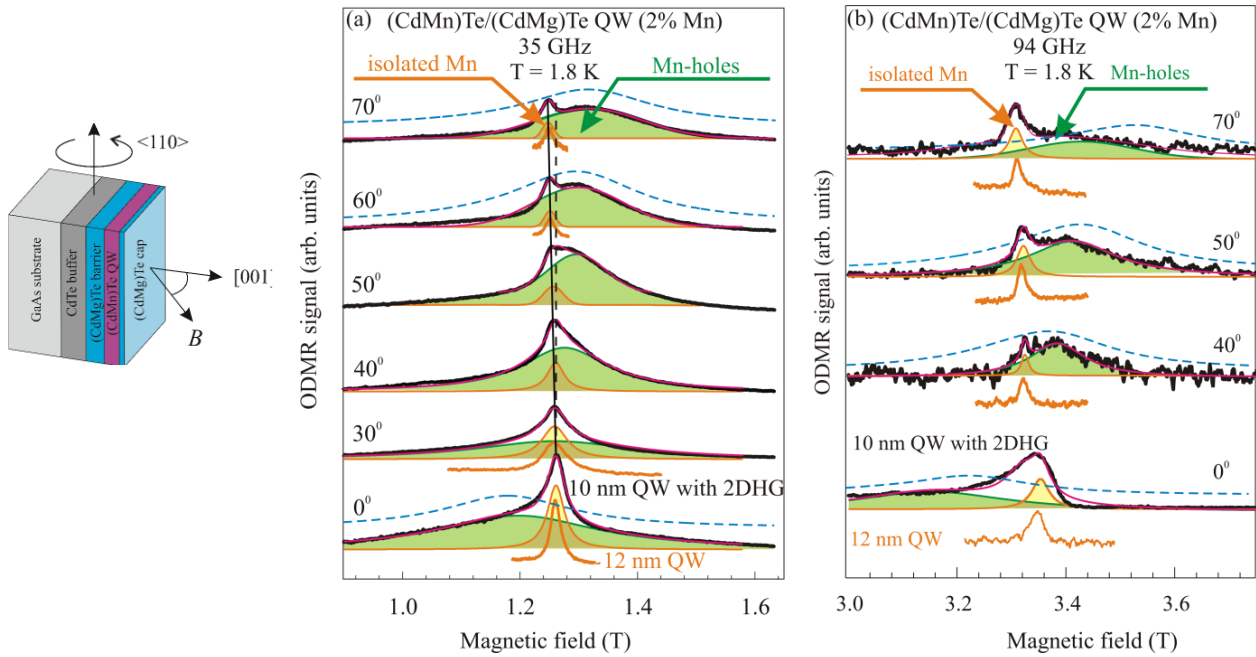


Рис. 3 Схема образца с квантовой ямой (CdMn)Te/(CdMg)Te 10 нм, содержащей избыточную концентрацию дырок (вставка), и спектры ОДМР, зарегистрированные в ней на частотах 35 (а) и 94 ГГц (б) при различных углах между направлением магнитного поля и осью роста структуры [001]. Показано разложение спектров на две линии, результаты симуляции спектров обменно-связанных комплексов «Mn-локализованная дырка» (пунктирные линии над экспериментальными спектрами). Для сравнения приведены спектры ОДМР в подобной квантовой яме 12 нм, не содержащей 2DHG

Спектры для изолированных ионов Mn^{2+} описываются спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H}_{Mn} = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right], \quad (1)$$

где μ_B – магнетрон Бора, $g=2.0032$ – изотропный g -фактор, $S=5/2$, D – параметр расщепления в нулевом магнитном поле для аксиального кристаллического поля, которое обусловлено низкой размерностью системы. Для описания широких анизотропных линий была предложена модель обменно-связанных комплексов, образованных ионами марганца и локализованными дырками, и проведены расчеты с

использованием компьютерных программ. Энергетические уровни пары, образованной ионами Mn^{2+} и дыркой, могут быть описаны гамильтонианом:

$$\hat{H}_{exc} = \hat{H}_{Mn} + \hat{H}_h + \bar{J}_h \hat{S}_{Mn}, \quad (2)$$

где первые два члена описывают взаимодействие Зеемана для Mn^{2+} с $S=5/2$ и дырки с моментом J_h , а третий член – их обменное взаимодействие. Смещение сигналов от этих пар в высокие поля при увеличении угла между направлением магнитного поля и осью роста структуры вызвано анизотропным g -фактором дырки ($g_{\parallel} = 2.4$ и $g_{\perp} = 1$). Оценены параметры тонкой структуры изолированного марганца, обменного расщепления в парах и g -факторы дырки и проведены симуляция спектров (пунктирные линии на Рис. 3).

В **четвертой главе** приведены экспериментальные результаты по исследованию спектров ОДМР систем $(CdMn)Te/(CdMg)Te$ с множественными квантовыми ямами различной ширины.

В наноструктурах $(CdMn)Te/(CdMg)Te$ с тремя квантовыми ямами шириной 4 нм, 6 нм и 10 нм, разделенных широкими (30 нм) барьерами, было обнаружено существенное различие спектров ОДМР, зарегистрированных по люминесценции различных квантовых ям (Рис. 4). В спектрах квантовых ям шириной 4 и 6 нм наблюдались широкие линии, смещающиеся из положения, соответствующего эффективному g -фактору $g > 2$ в высокие поля ($g < 2$) при увеличении угла θ между внешним магнитным полем и осью роста структуры, подобные сильно анизотропным линиям ОДМР, обнаруженным нами в квантовых ямах, содержащих двумерный дырочный газ, и приписанным обменно-связанным комплексам «локализованная дырка–ионы марганца». Следует отметить, что в спектрах ОДМР квантовых ям шириной 6 нм такие линии слабее, а в ямах 10 нм они вообще не наблюдаются. Во всех квантовых ямах присутствуют также сигналы ЭПР от «изолированных» ионов марганца.

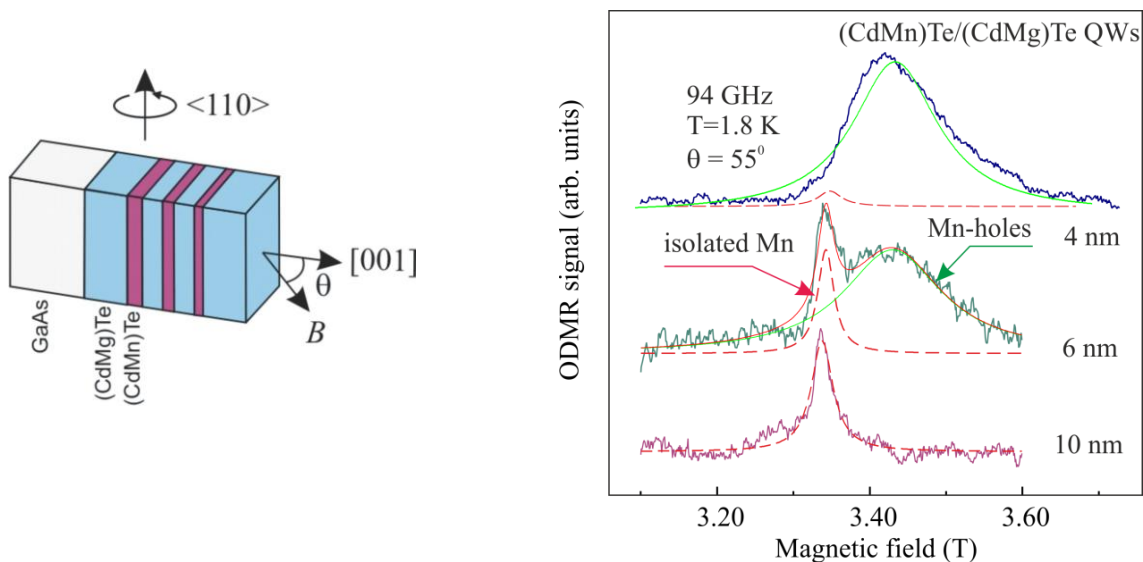


Рис. 4 Схема образца с тремя квантовыми ямами (CdMn)Te шириной 4, 6 и 10 нм, и спектры ОДМР на частоте 94 ГГц, зарегистрированные по люминесценции этих ям при угле между направлением магнитного поля и осью [001], равным 55° . Показано разложение спектров на сигналы ОДМР изолированных ионов марганца и комплексов «Mn-дырка»

Таким образом, анализ спектров ОДМР в системе трех квантовых ям (CdMn)Te/(CdMg)Te показал, что за резонансные магнитооптические эффекты в КЯ с различной шириной отвечают различные центры, связанные с ионами марганца. В самой узкой и средних КЯ были обнаружены обменно-связанные комплексы, состоящие из ионов марганца и дырок, что свидетельствует о влиянии эффектов пространственного ограничения на концентрацию носителей в этих ямах и о создании избыточной концентрации дырок в более узких ямах вследствие направленного туннелирования электронов к более широким ямам.

Было обнаружено, что форма сигнала ОДМР обменно-связанных комплексов зависит от уровня СВЧ-мощности: с увеличением СВЧ мощности линия ОДМР становятся более симметричной и её центр смещается к полям, соответствующим $g=2$. Такое поведение было объяснено существованием распределения обменно-связанных комплексов, в которых дырка связана с несколькими ионами Mn. Поскольку время спин-решеточной релаксации уменьшается с увеличением числа частиц в обменно-связанных системах [7], при увеличении микроволновой мощности становятся видимыми сигналы ОДМР от комплексов, содержащих больше ионов марганца. Расчеты для обменно-связанных комплексов, в которых дырка

взаимодействует с 1, 2, 3 и 4 ионами марганца, были выполнены с использованием программы EasySpin, учитывающей больцмановское распределение населенностей между спиновыми подуровнями и показали хорошее совпадение с экспериментальными спектрами. В расчетах использовался спин-гамильтониан (2), в котором последний член был заменен на $\hat{S}_h^* \cdot \sum c_i \hat{S}_{Mni}$ со следующими параметрами: $g = 2$ для Mn, $g_{\parallel} = 2.4$ и $g_{\perp} = 1.1$ для дырки, и константы обменного взаимодействия $c_i = -1 \text{ см}^{-1}$. Результаты расчетов показанные на Рис. 5 пунктирными линиями, продемонстрировали хорошее совпадение с экспериментальными спектрами.

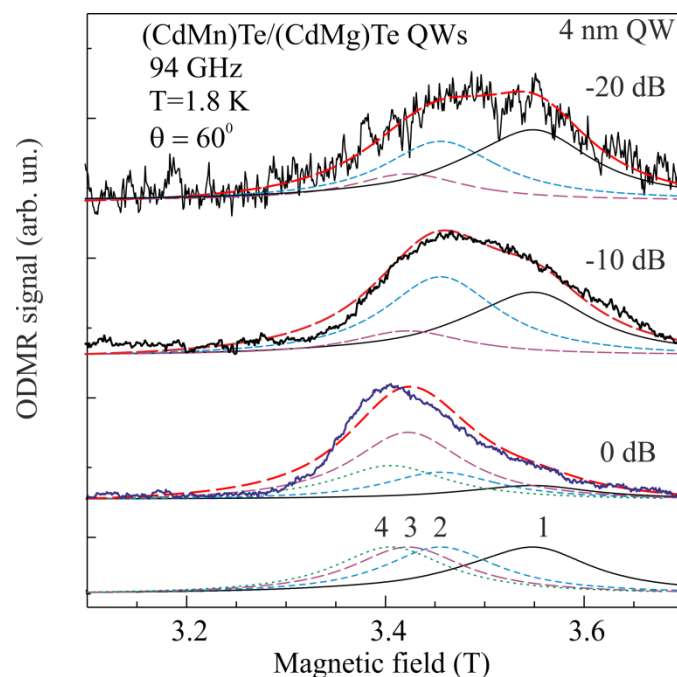


Рис. 5 Зависимость формы спектра ОДМР в самой узкой квантовой яме шириной 4 нм от уровня СВЧ-поля на образце и результаты симуляции спектров обменно-связанных комплексов, в которых дырка взаимодействует с 1, 2, 3 и 4 ионами марганца

В **пятой главе** представлены экспериментальные результаты по ОДМР исследованию монокристаллических подложек ZnO, содержащих примесные ионы железа. Спектры ОДМР регистрировались на частотах 35 и 94 ГГц при $T = 1.8 \text{ K}$ по изменению интенсивности ФЛ, возбуждаемой дейтериевой дуговой лампой с соответствующими фильтрами или полупроводниковым лазером 405 нм. В спектре фотолюминесценции ZnO наряду с широкой полосой с максимумом при 620 нм, наблюдался хорошо структурированный спектр в области 690–730 нм,

обусловленный переходами ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ изолированных ионов Fe^{3+} , замещающих Zn^{2+} в решетке ZnO [8]. Как следует из спектров ОДМР, широкая полоса фотолюминесценции обусловлена рекомбинацией мелких доноров и глубоких акцепторов лития. По интенсивности фотолюминесценции ионов Fe^{3+} впервые был зарегистрирован анизотропный спектр ОДМР основного состояния аксиальных центров Fe^{3+} в ZnO . Идентификация этого спектра была проведена в результате анализа угловой зависимости, которая совпала с расчетной зависимостью линий ЭПР Fe^{3+} (см. Рис. 6, а).

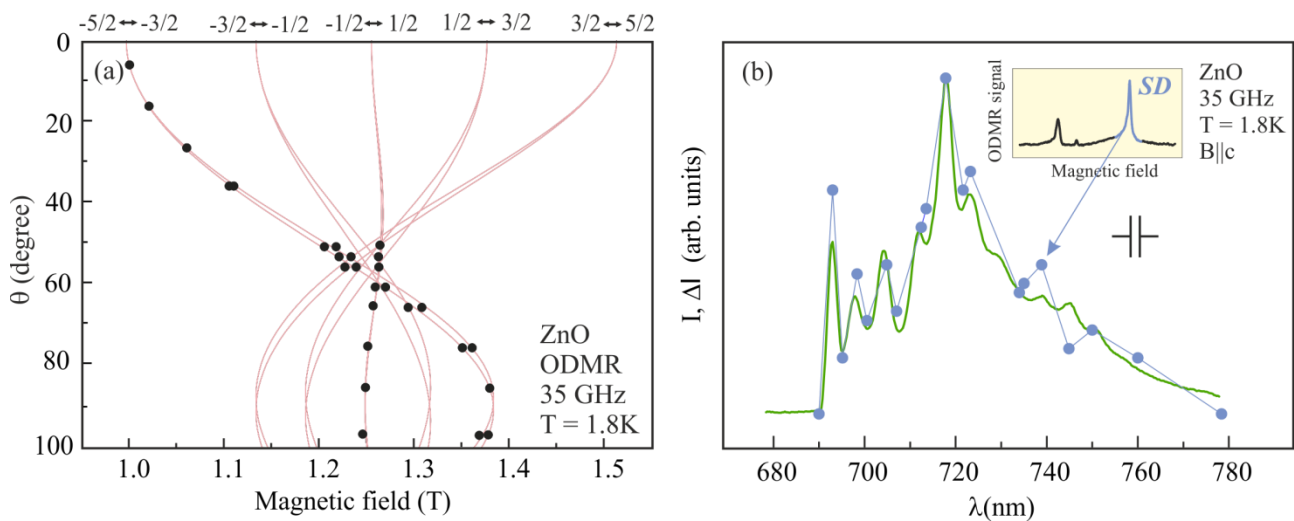


Рис. 6. (а) Положение сигналов ОДМР (точки) и расчетная (линии) угловая зависимость спектров ОДМР Fe^{3+} в кристаллах ZnO . (б) Спектральная зависимость сигналов ОДМР мелких доноров в области люминесценции Fe^{3+}

По фотолюминесценции железа были зарегистрированы также сигнал ОДМР акцепторов и мелких доноров. Спектральная зависимость ОДМР мелких доноров в области излучения ионов железа, приведенная на Рис. 6, совпадает со спектром люминесценции. Регистрация ОДМР доноров и акцепторов по люминесценции ионов железа свидетельствует о том, что люминесценция Fe^{3+} возбуждается вследствие передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.

Этот вывод подтверждается также наблюдением внутрицентральной люминесценции в спектрах длительного туннельного послесвечения кристаллов ZnO при гелиевой температуре, наблюдаемого в течение длительного времени после прекращения межзонного облучения ультрафиолетовым светом. В спектрах ОДМР кристаллов ZnO , зарегистрированных по послесвечению, наблюдалось различие в

скорости рекомбинации мелких доноров с аксиальными и неаксиальными акцепторами Li_{Zn} .

В **Заключении** приводятся основные результаты и выводы работы.

1. Разработана схема безрезонаторного спектрометра ОДМР 94 ГГц с квазиоптическим микроволновым трактом, которая обеспечивает повышение чувствительности и значительно расширяет круг исследуемых объектов: снимает ограничения по размерам образцов, а также позволяет проводить диагностику низкоразмерных полупроводниковых структур с пространственным разрешением. Развита методика регистрации спектров ОДМР в магниторазбавленных полупроводниках.
2. В квантовых ямах $(CdMn)Te/(CdMg)Te$, содержащих двумерный дырочный газ, методом ОДМР обнаружено два вида связанных с марганцем парамагнитных центров: 1) изолированные ионы марганца, анизотропия спектров ОДМР которых вызвана расщеплением тонкой структуры ионов Mn^{2+} вследствие пониженной размерности системы и 2) обменно-связанные комплексы, образованные ионами марганца и локализованными дырками. Определены параметры спиновых гамильтонианов, описывающих эти центры, и проведены расчеты, позволившие смоделировать угловые зависимости спектров ОДМР.
3. В системах $(CdMn)Te/(CdMg)Te$ с множественными квантовыми ямами различной ширины обнаружено создание обменно-связанных комплексов, образованных ионами марганца и локализованными дырками, в более узких квантовых ямах. Показано, что в исследуемой системе происходит направленное туннелирование электронов к более широким ямам, в результате чего в узких ямах создается избыточная концентрация дырок.
4. Показано, что в квантовых ямах $(CdMn)Te/(CdMg)Te$, содержащих двумерный дырочный газ, имеется распределение обменно-связанных комплексов, включающих локализованную дырку и несколько ионов марганца.
5. В монокристаллических подложках ZnO с примесью железа впервые зарегистрирован спектр ОДМР ионов Fe^{3+} . По фотолюминесценции ионов железа

наблюдался ОДМР мелких доноров и акцепторов, что позволило установить механизм возбуждения люминесценции Fe^{3+} и показать, что эта люминесценция возбуждается вследствие передачи энергии донорно-акцепторной рекомбинации примесным ионам железа.

6. Методом высокочастотного ОДМР исследовано длительное послесвечение при гелиевых температурах монокристаллов ZnO и коллоидных нанокристаллов ZnO. Обнаруженное в спектрах послесвечения ZnO:Fe излучение ионов железа подтверждает предложенный механизм возбуждения люминесценции Fe^{3+} . Непосредственно наблюдалось различие в скорости рекомбинации мелких доноров с аксиальными и неаксиальными акцепторами.

Список публикаций автора по теме диссертации

A1. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, P.G. Baranov, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev. ODMR of Mn-related excitations in (Cd,Mn)Te quantum wells // Письма в ЖЭТФ, Т. 96, № 4, 2012. С. 247-251.

A2. Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.С. Гурин, Д.О. Толмачев, П.Г. Баранов. Безрезонаторная схема оптической регистрации высокочастотного магнитного и циклотронного резонансов в полупроводниках и наноструктурах // Письма в ЖТФ, Т. 38, № 19, 2012. С. 37-43.

A3. A.S. Gurin, N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, P.G. Baranov, C. Morhain. ODMR study of ZnO single crystals containing iron impurity ions // Journal of Physics: Conference Series, Vol. 461, No. 012032, 2013. pp. 1-5.

A4. А.С. Гурин, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, П.Г. Баранов. Проявления спин-зависимой рекомбинации в послесвечении кристаллов оксида цинка // ФТТ, Т. 57, № 2, 2015. С. 267-271.

A5. A. S.Gurin, D.O.Tolmachev, N.G.Romanov, B.R.Namozov, P.G.Baranov, Yu.G.Kusrayev,G.Karczewski. ODMR evidence of electronic cascade in multiple asymmetrical (CdMn)Te quantum wells // Письма в ЖЭТФ, Т.102, №4, 2015, С. 257-261.

Цитируемая литература

1. J.K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys., Vol. 64, 1988, pp. R33-R64.
2. Ю.Г. Кусраев. Спиновые явления в полупроводниках: физика и приложения // УФН, Т. 180, 2010, pp. 725-738.
3. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and, and H.J. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Appl. Phys., Vol. 98, 2005, pp. 1-103.
4. J. Tribollet, J. Behrends and K. Lips, Ultra long spin coherence time for Fe³⁺ in ZnO: A new spin qubit // EPL, Vol. 84, 2008, pp. 1-5.
5. A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford Univ. Press, Oxford, England, 1970, 700 pages.
6. P.G. Baranov, N.G. Romanov, Magnetic Resonance in Micro- and Nanostructures // Appl. Magn. Resonance, Vol. 21, 2001, pp. 165-193.
7. A. Bencini and D. Gatteschi, Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1990. 287 pp.
8. R. Heitz, A. Hoffmann and I. Broser, Fe³⁺ center in ZnO // Phys. Rev. B, Vol. 45, 1992, pp. 8977-8988.