

Излучательные переходы на локализованные состояния Eu в твердом растворе $Pb_{1-x}Eu_xTe$

И. И. Засавицкий¹), А. В. Мазурин, Ю. Г. Селиванов, Г. Цогг²), А. В. Юрушкин

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 марта 2008 г.

В спектрах фотолюминесценции твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.09$) при низких температурах наблюдались излучательные переходы двух типов: интенсивная линия излучения, соответствующая переходам из зоны проводимости в валентную зону, и серия (до 15) узких линий, соответствующих переходам из гибридной зоны проводимости на расщепленные уровни европия Eu^{3+} . Интенсивность дискретных линий возрастает с ростом x , а их энергетическое положение и интенсивность слабо зависят от температуры. Ответственными за дискретные линии в поглощении и излучении являются переходы $4f^7(^8S_{7/2}) \leftrightarrow 4f^6(^7F_J)[L_6^- + 5d_{2g}]$.

PACS: 71.20.-b, 78.55.-m

1. Халькогениды европия EuX ($X = O, S, Se, Te$) являются интересным классом магнитных полупроводников, свойства которых хорошо описаны [1–3]. Сейчас интерес к ним возрождается в связи с использованием твердых растворов на их основе для создания полупроводниковых гетероструктур с эффективным электронным и оптическим ограничением [4–6] и для создания высокоотражающих брэгговских зеркал [7] в средней ИК области спектра.

В настоящей работе изучались спектры ИК фотолюминесценции эпитаксиальных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Eu_xTe$ при низких (10–100 К) температурах. Состав твердого раствора изменялся в пределах $0 \leq x \leq 0.09$. Толщина слоев, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках VaF_2 , составляла 1–7 мкм. Возбуждение осуществлялось с помощью импульсного YLF-лазера с длиной волны излучения 1.053 мкм (длительность импульса ~ 10 нс, частота повторения 170 Гц). Интенсивность возбуждения изменялась в пределах 10^4 – 10^5 Вт/см².

Обнаружено, что в твердом растворе $Pb_{1-x}Eu_xTe$ уже при $\sim 3\%$ европия, помимо основной межзонной линии вынужденного излучения, с низкоэнергетической стороны возникают слабые узкие линии излучения (рис.1). При увеличении содержания европия интенсивность узких линий возрастает и при $x \sim 0.09$ сравнивается с интенсивностью основной зона-зонной линии излучения, несколько убывающей

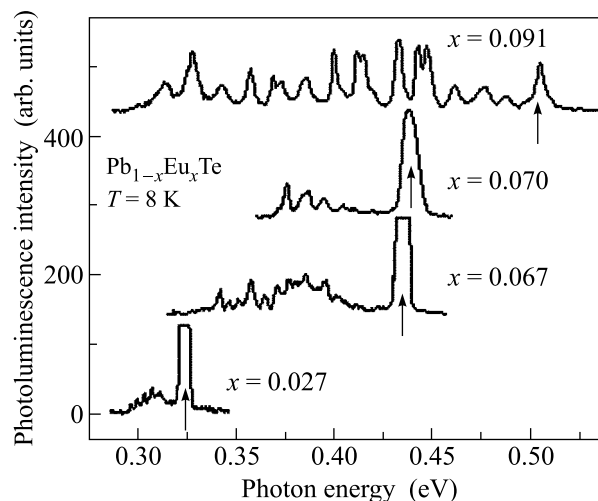


Рис.1. Спектры излучения эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Eu_xTe$ различного состава при температуре 8 К. Стрелками показана линия, обусловленная зона-зонными переходами

с ростом x . Число наблюдаемых узких линий также возрастает и достигает ~ 15 при $x \sim 0.09$ и $T = 10$ К.

Полуширина узких линий излучения определяется аппаратной функцией решеточного монохроматора и составляет 1–2 мэВ. Энергетическое расстояние между линиями зависит от состава твердого раствора, возрастая с ростом x , и оно изменяется примерно от 3 до 18 мэВ. С учетом большого числа линий ширина дискретного спектра излучения получается большой и при $x = 0.09$ достигает значений ~ 0.2 эВ.

С ростом уровня возбуждения интенсивность узких линий возрастает, и для части из них можно на-

¹) e-mail: zasavit@sci.lebedev.ru

²) H. Zogg, Thin Film Physics Group, Laboratory for Solid State Physics, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Technoparkstr. 1, CH-8005 Zürich, Switzerland.

блюдать насыщение. При этом число линий также возрастает.

С ростом температуры энергия основной линии излучения, как обычно, возрастает сначала слабо (до 50 К), а затем – с линейным наклоном около 0.45 мэВ/К. Что касается дискретной группы линий, то их энергия при $x \leq 0.05$ слабо увеличивается с температурой, а при $x > 0.05$ практически не зависит от температуры (рис.2).

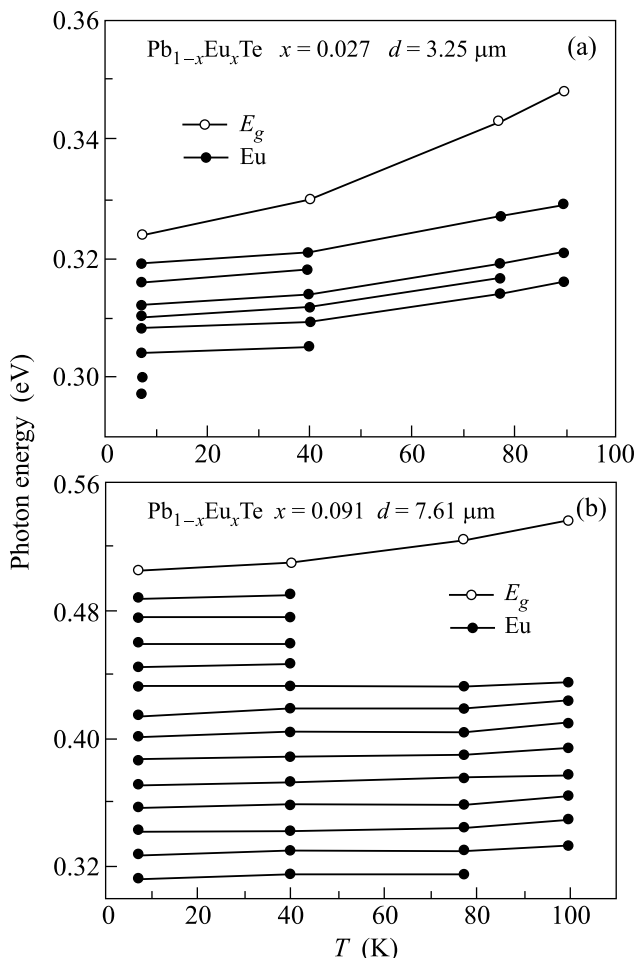


Рис.2. Зависимость энергии фотонов от температуры для основной зона-зонной линии и для дискретных линий при двух составах (а) $x = 0.027$ и (б) $x = 0.091$

Энергетическое положение основной линии излучения резко и нелинейно зависит от состава, возрастая со средним коэффициентом $dE_g/dx = 3.5$ эВ. Ее интенсивность падает с ростом содержания Eu и температуры (до 100 К). Для некоторых образцов, как и для PbTe, она могла наблюдаться при температурах до 200–250 К.

Измерения формы сигнала фотолюминесценции, как основной линии, так и интенсивных линий дис-

кретного спектра, показали, что время спада обоих сигналов при температуре 10 К составляет менее 1 мкс (временное разрешение системы наблюдения).

2. Известно [8, 9], что в прямозонных полупроводниках типа IV–VI излучательные переходы происходят между зоной проводимости L_6^- и валентной зоной L_6^+ , и при типичных уровнях возбуждения спектр излучения состоит из узкой линии вынужденного излучения, возникающей с низкоэнергетической стороны линии спонтанного излучения. Водородоподобные (примесные или экситонные) состояния в этих материалах не наблюдаются из-за высокой диэлектрической проницаемости и малой эффективной массы. Отметим, что излучательные переходы на глубокие примесные уровни были обнаружены только при высоких уровнях легирования на грани образования четырехкомпонентного твердого раствора PbSnTe: Cd [10].

Обнаруженные узкие линии излучения в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ естественно связать с редкоземельным элементом Eu, имеющим незаполненную f -оболочку. Известно, что большей частью диамагнитное соединение PbTe и антиферромагнитное соединение EuTe ($T_N = 9.6$ К) кристаллизуются в кубическую решетку типа NaCl, поэтому ожидается, и это подтверждено рентгеновскими данными, что твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ кристаллизуется в решетку такого же типа. Ионы Eu^{2+} с радиусом 0.11 нм замещают катионы Pb^{2+} с ионным радиусом 0.12 нм. Закон Вегарда, однако, не выполняется. Имеются некоторые особенности расположения ионов Eu^{2+} в решетке, на которых здесь останавливаться не будем.

Энергия лазерного возбуждения $h\nu = 1.18$ эВ существенно больше ширины запрещенной зоны $E_g(L_6^- - L_6^+) = 0.19$ эВ для PbTe и меньше $E_g(4f^7 - 4f^65d) = 2.1$ эВ для EuTe при гелиевых температурах. При этом E_g в EuTe определяется переходами между локализованными $4f^7$ -состояниями и возбужденными $5dt_{2g}$ -состояниями [2, 3]. Мы полагаем, что в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ при относительно малых ($x < 0.1$) содержаниях Eu ширина запрещенной зоны определяется переходами между $5p$ -состояниями Te^{2-} (общая валентная зона L_6^+) и гибридами состояниями зоны проводимости $L_6^- + 5dt_{2g}$. На рис.3 показаны энергетическая схема твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ в зависимости от состава и наблюдаемые излучательные переходы. Максимальное значение E_g для твердого раствора составляет 0.51 эВ при $x = 0.091$. Таким образом, при лазерном возбуждении электроны переходят в смешанную (гибридизованную) зону проводимости как из валентной зоны, так и с

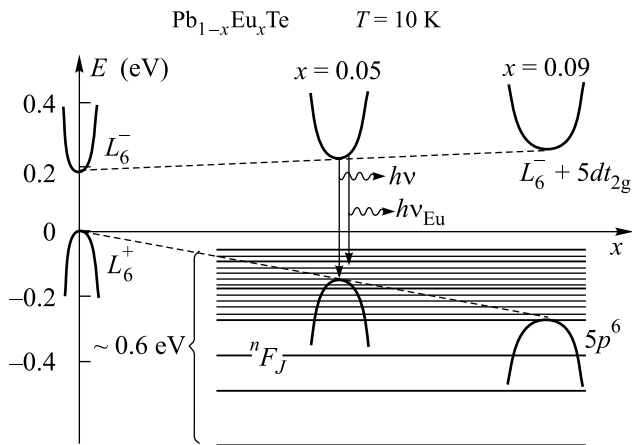


Рис.3. Предлагаемая схема излучательных переходов в твердом растворе $Pb_{1-x}Eu_xTe$ при изменении состава. Пунктиром показано движение краев зон L_6^- и L_6^+ , происходящих из $PbTe$. Обозначение $L_6^- + 5d_{2g}$ соответствует гибридованному состоянию зоны проводимости с возбужденным d -состоянием Eu . Ширина мультиплета nF_J взята из [11, 12], а его наблюдаемая часть дополнена тонкими линиями

локализованных $4f^7$ -уровней Eu . После их термализации в смешанной зоне проводимости происходит излучательная рекомбинация как в валентную зону (основная линия), так и на расщепленный в результате мультиплет nF_J (дискретные линии). Поясим это подробнее.

Поскольку волновые функции в зоне проводимости $PbTe$ в точке L зоны Бриллюэна и $4f$ -уровней являются нечетными, то переходы с $4f$ -уровней возможны, только если к волновым функциям зоны проводимости подмешиваются четные волновые функции. Такое подмешивание может возникать от возбужденного $5d$ -уровня Eu , полную электронную конфигурацию которого в основном состоянии можно представить как $[Xe] 4f^7 5d^0 6s^2$. Этот уровень является ближайшим к $4f$ -уровню, и известно, что он образует зону проводимости в $EuTe$ [2, 3]. Таким образом, локальное замещение $6p$ -орбиталей свинца $5d$ -орбиталями европия представляется правдоподобным.

Температурная зависимость энергетического положения основной линии, определяемая при $T > 50$ К наклоном $d h\nu_0/dT = +0.45$ мэВ/К, не зависит от состава, поскольку ее положение при относительно малых значениях содержания Eu ($x < 0.09$) определяется в основном положением термов L_6^- и L_6^+ . Однако, как видно из рис.1, интенсивность зона-зонной линии излучения уменьшается с увеличением содержания Eu , то есть роль обоих L -состояний $PbTe$ уменьшается. Это также является причиной того, что с ростом

содержания Eu энергетическое положение дискретных линий практически перестает зависеть от температуры (рис.2). При этом надо учесть, что в пределе для бинарного соединения $EuTe$ температурный коэффициент ширины запрещенной зоны отрицателен ($dE_g/dT = -0.2$ мэВ/К).

Поскольку время спада как основной линии, так и дискретных линий при 10 К составляет менее 1 мкс, то можно утверждать, что с таким временным разрешением не детектируются процессы, связанные с деформацией центра при изменении его зарядового состояния ($Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$). Возможно, это связано с тем, что $4f$ -оболочка расположена глубоко ($r < 0.1$ нм) и экранируется внешними $5p$ - и $6s$ -оболочками.

Обратимся к соединениям, в которых Eu входит, так же как и в $PbEuTe$, в двухвалентном состоянии. Известно, что спектры поглощения легированных Eu щелочноземельных фторидов $MeF_2:Eu^{2+}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) [11], а также соединения EuF_2 [12] состоят из двух широких полос, приходящихся на видимую и УФ области спектра, и объясняются переходами типа $4f \rightarrow 5d$. При низких (< 20 К) температурах в длинноволновой полосе у 3 эВ проявляются 6 пиков, расстояние между которыми в случае EuF_2 [12] варьируется от 40 до 170 мэВ. Эта тонкая структура не зависит от концентрации Eu [11] и объясняется переходами с участием мультиплета 7F_J , то есть это пики, связанные с различными значениями полного момента J для конфигурации $4f^6({}^7F_J)$. При этом полная ширина нижней полосы сравнима с величиной мультиплетного расщепления терма 7F_J в Eu^{3+} , равного 0.63 эВ. В нашем случае твердого раствора $PbEuTe$ тонкая структура характеризуется на порядок величины меньшим масштабом энергий, и в зависимости от состава расстояние между линиями изменяется от 3 до 18 мэВ. Следовательно, имеет место дополнительное расщепление в ИК спектрах излучения.

Величина внутриатомного расщепления основного состояния ${}^8S_{7/2}$ настолько мала ($< 10^{-5}$ эВ), что видна только в измерениях ЭПР. Величина антиферромагнитного взаимодействия с ближайшими соседями в кристаллах $Pb_{1-x}Eu_xTe$ составляет $< 10^{-4}$ эВ. Что касается обменного взаимодействия f -электронов с $6s$ -, $5p$ - и $5d$ -уровнями, участвующими в формировании зонных состояний, то значения обменных констант уже близки к наблюдаемым нами значениям расщеплений и для Eu^+ составляют $I_{sf} = 26$ мэВ, $I_{pf} = 14$ мэВ и $I_{df} = 98$ мэВ [13]. Близка к ним и величина спин-орбитального взаимодействия для важного здесь $5d$ -уровня, которая составляет $\lambda_d = 80$ мэВ

[13]. Нижний предел штарковского расщепления редкоземельных ионов, находящихся в S -состоянии, начинается с энергий ~ 10 мэВ. Ясно, что величины этих констант будут зависеть от матрицы, то есть они будут меняться при изменении содержания Eu в матрице PbTe. В дальнейшем необходим расчет энергетического спектра и сил осцилляторов в этом материале с целью сопоставления с экспериментом.

Энергетическая схема на рис.3 построена следующим образом. Учтено [2, 3], что положение $4f^7$ -уровня Eu относительно уровня вакуума не изменяется для целого ряда халькогенидов Eu. Мы полагаем, что в твердом растворе $Pb_{1-x}Eu_xTe$ низкоэнергетический край мультиплета nF_J также не изменяется с составом относительно уровня вакуума. Далее из наших экспериментальных данных в зависимости от состава были использованы значения энергии основной линии и ширины дискретного спектра, отсчитанной от этой линии излучения. Отметим, что наблюдение полной ширины дискретного спектра зависит от образца и условий его возбуждения. Из этого построения следует несколько выводов.

Во-первых, получаемая путем экстраполяции ($x = 0$) глубина залегания верхнего края мультиплета nF_J относительно потолка валентной зоны PbTe составляет лишь 0.08 эВ, что значительно меньше значения ~ 1.2 эВ, полученного с учетом ширины мультиплета из данных по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [14]. Это, по-видимому, связано с другим масштабом энергий и точности измерений в фотоэлектронной спектроскопии. Отметим также, что пересечение верхнего края мультиплета с термом валентной зоны L_6^+ происходит при $x \approx 0.02$.

Во-вторых, из теоретических оценок следует, что ширина мультиплета nF_J составляет ~ 0.6 эВ, а нами в спектрах излучения просканирована полоса шириной лишь ~ 0.2 эВ. Следовательно, следует ожидать, что полная ожидаемая полоса из дискретных линий будет уширяться вплоть до составов около $x = 0.35$ (с учетом замедленного коэффициента $dE_g/dx \sim 1.8$ эВ при $x > 0.1$). То есть при таком содержании Eu можно обнаружить нижний край мультиплета nF_J , и далее с увеличением x может наблюдаться весь мультиплет, конечно, в зависимости от сил осцилляторов соответствующих линий.

В-третьих, локализованные состояния могут выступать в роли репера при определении разрывов зон в гетеропереходе $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$, для которого при расчете квантоворазмерного энергетического спектра [4–6] обычно полагалось $\Delta E_c = \Delta E_v$. Из полученных нами данных, однако, следует, что разрыв

приходится в основном на валентную зону и составляет $\Delta E_v = 6\Delta E_c$.

Таким образом, в твердом растворе $Pb_{1-x}Eu_xTe$ помимо междузонных переходов наблюдались также излучательные переходы на уровни Eu. Переходы не являются чисто внутрицентровыми, поскольку дискретный спектр зависит от состава твердого раствора. Интенсивность дискретных линий достаточно велика и сопоставима с интенсивностью основной линии при $x = 0.09$, что может быть использовано для создания источников ИК излучения, в частности, в области спектра 2–4 мкм. Для дальнейшего понимания энергетической структуры и природы излучательных переходов в ней целесообразны расчеты уровней Eu в кубическом окружении матрицей PbTe и измерения при больших составах (вплоть до $x = 1$), температурах < 4 К и в присутствии магнитного поля.

Работа была поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-08202-офи и проектом SCOPES JRP # IB7320-110987.

1. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, М.: Мир, 1972 [S. Methfessel and D. C. Mattis, *Magnetic Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1968].
2. S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, AP, New York, San Francisco, London, 1978, p. 190.
3. P. Wachter, Europium Chalcogenides: EuO, EuS, EuSe and EuTe, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", Eds. K. A. Gschneider, Jr., LeRoy Eyring, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1979, vol. 2, p. 507.
4. D. L. Partin, IEEE J. Quantum Electron. **QE-24**, 1716 (1988).
5. M. Kriechbaum, P. Kocevar, H. Pascher, and G. Bauer, IEEE J. Quantum Electron. **QE-24**, 1727 (1988).
6. I. I. Zasavitskii, E. A. de Andrada e Silva, E. Abramof, and P. J. McCann, Phys. Rev. B **70**, 115302 (2004).
7. W. Heiss, T. Schwarzl, J. Roither et al., Prog. Quantum Electron. **25**, 193 (2001).
8. Д. М. Гуреев, И. И. Засавицкий, Б. Н. Мацонашвили, А. П. Шотов, ФТП **12**, 1743 (1978).
9. И. И. Засавицкий, Труды ФИАН (Оптические и электрические свойства полупроводников) **224**, 3 (1993).
10. И. И. Засавицкий, Б. Н. Мацонашвили, А. П. Шотов, Письма в ЖЭТФ **32**, 156 (1980).
11. А. А. Каплянский, П. П. Феофилов, Опт. и спектр. **13**, 235 (1962).
12. M. J. Freiser, S. Methfessel, and F. Holtzberg, J. Appl. Phys. **39**, 900 (1968).
13. T. Kasuya, IBM J. Res. Develop. **14**, 214 (1970).
14. M. Iida, T. Shimizu, H. Enomoto, and H. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4449 (1993).