

Оптические свойства наноструктур с квантовыми ямами ZnMnTe/ZnMgTe

© В.Ф. Агекия¹, Е.В. Борисов¹, А.Ю. Серов¹, Н.Г. Философов¹, G. Karczewski²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Physics, Polish Academy of Science, Warsaw, Poland

E-mail: vfag@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2015 г.)

Изучены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, отражения и рамановского рассеяния периодических планарных наноструктур типа ZnMnTe/ZnMgTe с квантовыми ямами ZnMnTe, имеющими различные толщины и элементный состав. На основе оптических измерений определены энергетические уровни наноструктур, показано, что спектр возбуждения внутрицентральной люминесценции ионов марганца содержит детальную информацию об электронном спектре наноструктур. Рассмотрены факторы, влияющие на ширину полос экситонного излучения квантовых ям. Спектр рамановского рассеяния существенно зависит от параметров наноструктуры и от соотношения энергий фотонов падающего излучения и собственных резонансов наноструктуры.

Работа поддержана грантом СПбГУ 11.37.646.2013, ряд измерений проведен на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“.

1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе кристаллов группы II–VI, содержащие атомы переходной группы (обычно это марганец), обладают специфическими магнитными и оптическими свойствами. К ним относятся гигантские магнитооптические эффекты Зеемана, Фарадея и Керра, формирование магнитного полярона, существование наряду с межзонными оптическими переходами оптических переходов в $3d$ -оболочке магнитного иона. В последние два десятилетия проведены многочисленные исследования наногетероструктур на основе РМП II–VI с различными геометрическими параметрами и элементным составом. При их изучении необходимо учитывать, что реальное распределение элементов и энергетический профиль структуры могут существенно отличаться от номинально заложенных в технологический процесс. Для структур, содержащих тонкие планарные слои или квантовые точки из РМП, наиболее важным фактором является диффузия магнитных атомов, поскольку она сильно влияет на магнитные и магнитооптические свойства структур. В ряде работ рентгеновскими и оптическими методами исследовалась диффузия марганца и кадмия в планарных наноструктурах на основе CdMnTe, и были определены истинные профили концентрации марганца в направлении их роста [1–8]. Установлено, что диффузия марганца значительна даже при низкой температуре подложки. Вследствие этого планарные включения марганца, номинально состоящие из нескольких монослоев, на деле имеют близкий к гауссовскому концентрационный профиль с полушириной более десяти постоянных решеток. В наноструктурах типа ZnMnTe/ZnMgTe диф-

фузия марганца ограничена сравнительно малым радиусом иона Zn^{2+} (ионные радиусы Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mg^{2+} составляют 0.052, 0.060, 0.099 и 0.074 nm соответственно). Вследствие этого наноструктуры такого типа имеют сравнительно высокое качество, и интерфейсы между магнитными и немагнитными слоями являются резкими.

В настоящей работе изучены оптические свойства наноструктур $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{1-y}Mg_yTe$ с толстыми барьерными слоями $Zn_{1-y}Mg_yTe$ и магнитными квантовыми ямами (КЯ) различной толщины.

2. Экспериментальные детали

Объектами исследования являются две серии образцов, изготовленных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ).

Образцы первой серии (№ 1–4) имеют следующее строение: на подложке GaAs(100) сформирован буферный слой ZnTe толщиной 4 μm , на котором выращены 40 периодов слоев КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe$ /барьер $Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$. Образцы различаются толщиной КЯ L_z и концентрацией марганца x : № 1: $L_z = 26$ монослоев (ml), $x = 0.03$; № 2: $L_z = 7$ ml, $x = 0.03$; № 3: $L_z = 26$ ml, $x = 0.20$; № 4: $L_z = 7$ ml, $x = 0.20$. Толщина барьерных слоев в образцах № 1–4 составляет 46 ml. В таких структурах ранее наблюдались насыщение и деградация внутрицентральной люминесценции ионов марганца (ВЛ) Mn^{2+} при высоких уровнях оптического возбуждения [9].

Три образца второй серии имеют следующее строение: на подложке GaAs(100) сформирован слой ZnTe

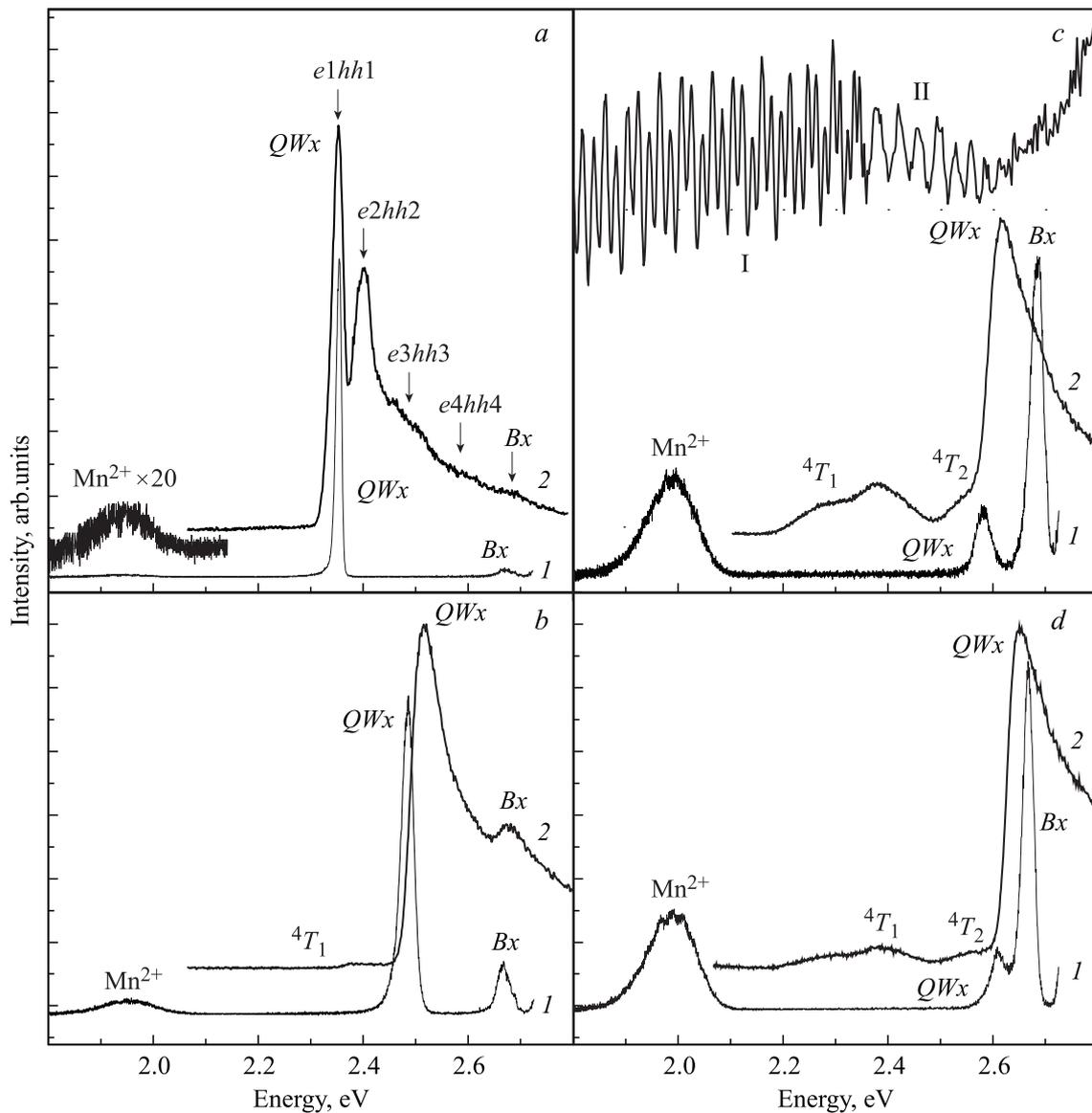


Рис. 1. Спектры люминесценции (1) и спектры возбуждения люминесценции 3d-оболочки иона Mn^{2+} (2) в структурах с КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$ при температуре 5 К (a–c соответствуют образцам № 1–4). QWx и Bx — экситоны КЯ и барьерного слоя, Mn^{2+} — внутрицентровая люминесценция марганца, 4T_1 и 4T_2 — возбужденные состояния 3d-оболочки иона марганца. Вертикальными стрелками показаны рассчитанные энергии переходов между уровнями размерного квантования электронов и тяжелых дырок с квантовыми числами 1–4 в КЯ образца № 1. I и II — две системы интерференционных полос в спектрах отражения на примере образца № 3.

толщиной $4\mu m$, на котором выращены 50 периодов слоев КЯ $Zn_{0.65}Mn_{0.35}Te$ /барьер $Zn_{0.60}Mg_{0.40}Te$. Толщина КЯ L_z составляет 4 ml, 10 ml и 25 ml (образцы № 5–7 соответственно), толщина барьерных слоев равна 50 ml, толщина верхнего защитного слоя $Zn_{0.60}Mg_{0.40}Te$ — 50 nm.

Кроме двух серий образцов для сравнения исследовался однородный слой $Zn_{0.65}Mn_{0.35}Te$ толщиной $1\mu m$, выращенный методом МВЕ на буферном слое ZnTe толщиной $4\mu m$ (образец № 8).

Люминесценция структур возбуждалась азотным лазером (энергия фотонов 3.68 eV) и гелий-кадмиевым

лазером (энергия фотонов 2.81 и 3.81 eV). Рамановское рассеяние регистрировалось в геометрии „назад“ с использованием спектрометра SENTERRA (Bruker) и твердотельных лазеров с энергиями фотонов 1.58, 2.33 и 2.54 eV.

3. Результаты и их обсуждение

В спектрах отражения образцов наблюдаются две системы интерференционных полос, обрывающихся около 2.3 и 2.6 eV (рис. 1, 2). Период первой системы полос

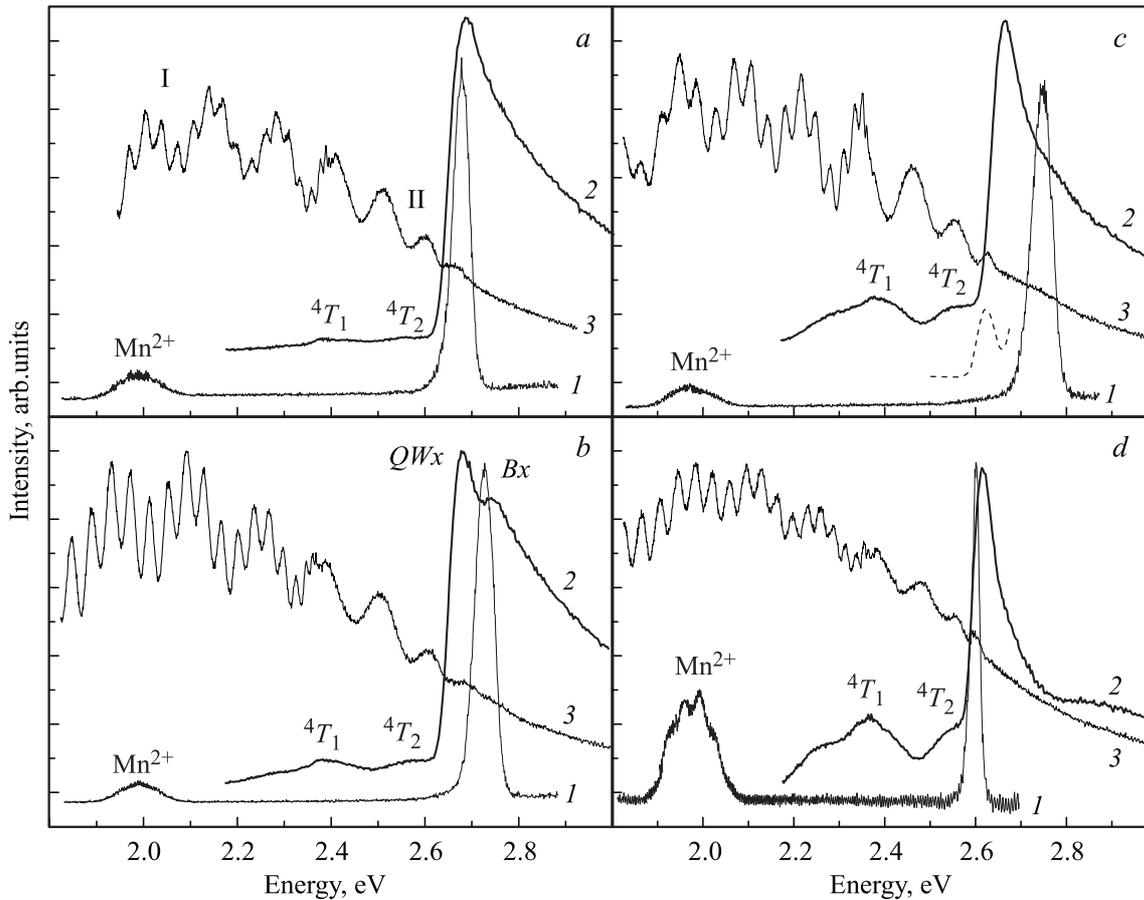


Рис. 2. Спектры люминесценции (1), спектры возбуждения люминесценции $3d$ -оболочки иона Mn^{2+} (2) и спектры отражения (3) структур с КЯ $Zn_{0.65}Mn_{0.35}Te/Zn_{0.60}Mg_{0.40}Te$ и однородного слоя $Zn_{0.65}Mn_{0.35}Te$ при температуре 5 К ($a-c$ соответствуют образцам № 5–8). QW_x и B_x — экситоны КЯ и барьерного слоя, Mn^{2+} — люминесценция марганца, 4T_1 и 4T_2 — возбужденные состояния $3d$ -оболочки иона марганца. Штриховой линией показана полоса люминесценции экситона КЯ при резонансном возбуждении в уровень экситона барьерного слоя. I и II — две системы интерференционных полос в спектрах отражения.

соответствует толщине буферного слоя $ZnTe$, и положение ее границы близко к энергии края фундаментального поглощения $ZnTe$. Вторая система полос, относящаяся к периодической системе $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{1-y}Mg_yTe$ изменяется от образца к образцу вследствие того, что суммарная толщина и эффективный коэффициент преломления этого слоя зависят от параметров КЯ. Граница второй системы полос соответствует краю поглощения твердого раствора $Zn_{1-y}Mg_yTe$, где наблюдается полоса излучения барьерного экситона.

Спектры люминесценции образцов № 1–4 приведены на рис. 1. Ширина полосы излучения экситона КЯ в образцах № 1–4, которая определяется неоднородным уширением, равна 13, 27, 33 и 33 meV соответственно. Энергетическое расстояние между уровнями экситонов КЯ и барьерного слоя в образцах № 1–4 составляет 320, 184, 105 и 59 meV.

Полоса излучения экситона КЯ в образце № 1 является самой узкой благодаря большой толщине КЯ и малому содержанию марганца. Это минимизирует вклады в неоднородное уширение, связанные с проник-

новением волновой функции экситона в барьерный слой $Zn_{0.6}Mg_{0.4}Te$, с флуктуациями потенциала в твердом растворе КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe$ и с флуктуациями ширины КЯ. В образце № 2 уширение экситонного уровня определяется малой толщиной КЯ — это понижает барьер и увеличивает роль флуктуаций толщины КЯ. Для образца № 3 существенным является высокое содержание марганца — это усиливает флуктуации кристаллического потенциала в КЯ и понижает барьер. В образце № 4 должны давать значительный вклад в уширение все три указанных фактора. Практически одинаковая ширина полос экситонного излучения в образцах № 3 и 4 показывает, что основной вклад в неоднородное уширение вносят флуктуации потенциала твердых растворов КЯ и барьерного слоя. Разница в ширине полос излучения экситона в образце № 2 и образцах № 3 и 4 определяется зависимостью флуктуаций потенциала в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ от концентрации марганца. Можно сделать вывод, что флуктуации толщины КЯ не влияют значительно на неоднородное уширение экситонных уровней даже в тонких КЯ с $L_z = 7$ ml.

Спектр возбуждения люминесценции ионов марганца (СВЛ) Mn^{2+} формируется двумя механизмами — оптическим возбуждением непосредственно $3d$ -оболочки марганца (переходы из основного состояния 6A_1 на уровни 4T_1 и 4T_2) и переносом энергии экситонов КЯ и барьерного слоя в $3d$ -оболочку. Вид СВЛ Mn^{2+} свидетельствует о том, что возбуждение ионов марганца через КЯ преобладает — энергетическое положение максимума СВЛ Mn^{2+} соответствует уровню экситона КЯ. Перенос энергии на уровни иона Mn^{2+} непосредственно из барьерного слоя ограничен локализацией волновых функций $3d$ -оболочки, он актуален для ионов марганца, расположенных около интерфейсов. СВЛ Mn^{2+} показывают, что такой механизм эффективен для образцов № 3 и № 4 (рис. 1). Это объясняется тем, что в $Zn_{1-x}Mn^xTe$ при $x = 0.2$ практически все ионы Mn^{2+} объединены в кластеры, что обеспечивает миграцию внутрицентрового возбуждения от интерфейсных ионов Mn^{2+} вглубь КЯ. Кроме того, в тонкой КЯ с $L_z = 7$ нм значительная доля ионов марганца расположена на интерфейсах.

Сравнение СВЛ Mn^{2+} в структурах с КЯ и в однородном слое $Zn_{0.65}Mn_{0.35}Te$ показывает, что в первом случае сигнал спадает в сторону высоких энергий значительно медленнее. Охлаждение фотоносителей в структуре с КЯ идет в два этапа по схеме барьерный слой—КЯ. Вследствие этого в структуре с КЯ релаксация по зонным состояниям до нижайшего экситонного уровня идет медленнее, чем в однородном кристаллическом слое, и это повышает вероятность переноса энергии из промежуточных зонных состояний в $3d$ -оболочку иона марганца.

В СВЛ Mn^{2+} образца № 1 с толстыми и глубокими КЯ наблюдается структура, соответствующая переходам с участием возбужденных уровней КЯ (рис. 1, а). Расчет энергий переходов между электронными и дырочными уровнями для потенциальной ямы с конечной высотой барьера выполнен на основе одномерного уравнения Шредингера. Волновая функция уровней размерного квантования представляется внутри КЯ в виде

$$A \sin \left(\frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar} x \right) + B \cos \left(\frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar} x \right)$$

и в барьерном слое в виде

$$D_{\pm} \exp \left(\pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \right).$$

Барьеру соответствует нулевое значение энергии, U — глубина КЯ, E — энергия уровня, знаки \pm относятся к барьерным слоям справа и слева от КЯ. Из условия равенства значений волновой функции и ее первой производной на интерфейсах получается система линейных уравнений для коэффициентов A , B , D_+ и D_- . Решение характеристического уравнения этой системы дает собственные значения энергий уровней размерного

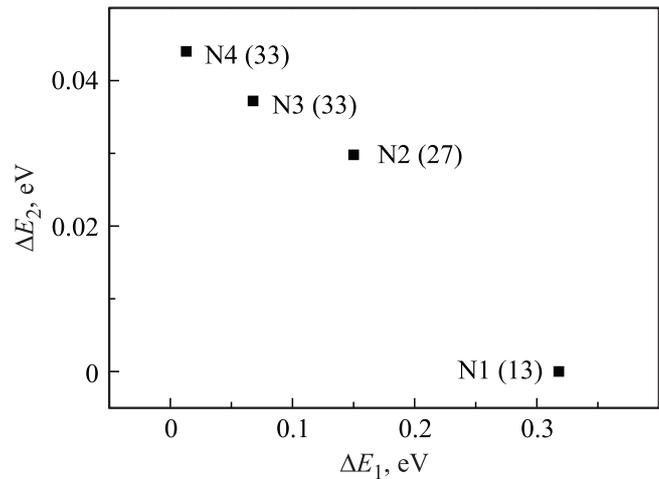


Рис. 3. Соотношение характерных энергий ΔE_1 и ΔE_2 для образцов № 1–4 при температуре 5 К. ΔE_1 — энергетическое расстояние между максимумом СВЛ Mn^{2+} и экситонным уровнем барьерного слоя; ΔE_2 — сдвиг максимума полосы экситонной люминесценции КЯ относительно максимума СВЛ Mn^{2+} . В скобках указана ширина контура на половине высоты для полосы экситонной люминесценции КЯ в meV.

квантования. Рассчитанные энергии оптических переходов для образца № 1, которые показаны сплошными стрелками на рис. 1, а, хорошо согласуются со структурой СВЛ Mn^{2+} .

Энергетические расстояния между максимумами люминесценции экситона КЯ и СВЛ Mn^{2+} в образцах № 1–4 сильно различаются — в образце № 1 эти максимумы совпадают, в образце № 4 расстояние между ними достигает 5 meV. Величина сдвига определяется неоднородным уширением экситонного уровня КЯ, которое максимально в тонкой КЯ с высокой концентрацией марганца. От величины неоднородного уширения зависит также стоковый сдвиг полосы экситонной люминесценции относительно полосы поглощения экситона КЯ.

В серии образцов № 1–4 есть четкая связь между разностью энергий экситонов КЯ и барьерного слоя ΔE_1 и разностью энергий полосы люминесценции экситона КЯ и максимума СВЛ Mn^{2+} ΔE_2 (рис. 3). Значения ΔE_1 и ΔE_2 определяются соответственно глубиной КЯ и протяженностью хвоста плотности состояний локализованных экситонов. Оба эти параметра, как и ширина полосы экситонного излучения КЯ, в большой степени зависят от элементного состава твердого раствора КЯ.

В образцах № 5–7 концентрация марганца в КЯ столь высока, что передача энергии экситона КЯ в $3d$ -оболочку Mn^{2+} более вероятна, чем его излучательная аннигиляция, вследствие этого люминесценция экситона КЯ практически не наблюдается (рис. 2). Нижнему уровню экситона КЯ соответствует максимум СВЛ Mn^{2+} . По проявлениям экситона барьерного слоя в спектрах люминесценции и в СВЛ Mn^{2+} образцов

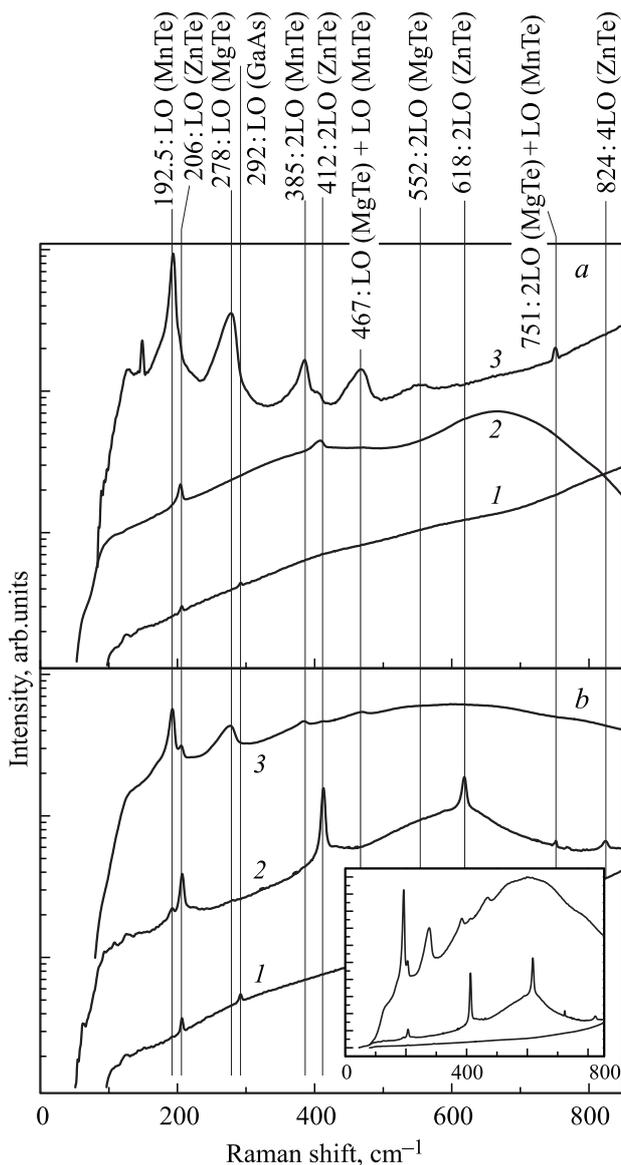


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния при комнатной температуре в образцах № 1 (a) и 3 (b) при возбуждении фотонами с энергиями 1.58 (1), 2.33 (2) и 2.54 (3) eV. Числами в верхней части рисунка показаны стоксовские сдвиги относительно энергии возбуждения. LO(ZnTe), LO(MnTe), LO(MgTe) — продольные оптические колебания, соответствующие валентным связям Zn–Te, Mn–Te, Mg–Te. На врезке показаны те же спектры для образца № 3 в линейном по интенсивности масштабе.

№ 6 и 8 установлена энергия его локализации равная 14 meV. Это позволяет определить высоту барьера для экситона КЯ в образцах № 5–7 как 4, 60 и 98 meV соответственно. В образце № 7 с самой толстой КЯ при резонансном возбуждении в экситон барьерного слоя удается наблюдать лабую полосу излучения экситона КЯ (рис. 2, c).

Энергии максимумов полосы люминесценции Mn^{2+} и полос 4T_1 , 4T_2 в СВЛ Mn^{2+} изменяются от образца

к образцу в соответствии с величиной кристаллического поля, которая зависит от элементного состава структуры.

В оптических исследованиях низкоразмерных систем на основе кристаллов II–VI значительное место занимает рамановское рассеяние света (например, [10,11]). Уже в ранних работах на кристаллах этой группы было установлено, что фоннная структура спектров существенно зависит от соотношения энергий фотонов падающего и рассеянного света и энергий собственных резонансов исследуемой системы [12–14].

Рамановское рассеяние в образцах № 1–7 регистрировалось в различных условиях: 1) возбуждение в область прозрачности структур (за исключением подложки); 2) возбуждение вблизи края поглощения буферного слоя ZnTe; 3) возбуждение близкое по энергии к электронным переходам в КЯ и барьерном слое. Спектры рамановского рассеяния образцов № 1 и 3, которые наблюдаются на фоне широких полос люминесценции, относящихся к дефектам, приведены на рис. 4. При возбуждении в область прозрачности в спектре наблюдаются две стоксовские компоненты, соответствующие рождению продольных оптических фононов LO(ZnTe) и LO(GaAs). При возбуждении вблизи края поглощения буферного слоя интенсивность рассеяния многократно возрастает, спектр состоит из стоксовских компонент, соответствующих рождению n фононов LO(ZnTe). Видно, что наиболее интенсивными являются компоненты с $n = 2$ и $n = 3$. Энергии фотонов, соответствующие этим двум компонентам, немного превышают энергию порога фундаментального поглощения ZnTe, в то время как компоненты с $n \geq 4$ попадают в область прозрачности ZnTe. Что касается компоненты с $n = 1$, ее сравнительно малая интенсивность может быть обусловлена относительно большой величиной коэффициента поглощения ZnTe для фотонов с энергией 2.36 eV. Таким образом, для компонент, соответствующих рождению двух и трех фононов LO(ZnTe), эффективно реализуется резонанс по рассеянному свету.

При возбуждении рассеяния фотонами с энергией 2.54 eV рамановский спектр содержит набор компонент, образованных различными комбинациями фононов типа LO(ZnTe), LO(MnTe) и LO(MgTe) (рис. 4). Ширина контуров этих компонент в несколько раз больше, чем в предыдущем случае. Причиной уширения является ослабление правил отбора по импульсу вследствие искажений периодического потенциала решетки в твердом растворе. В работе [15] изучены многомодовые колебательные спектры теллуридов группы II–VI с тремя анионами и измерена зависимость энергий оптических фононов от относительных концентраций анионных компонент. Эта зависимость также должна давать вклад в уширение спектров рассеяния, поскольку анионные компоненты в периодической системе типа КЯ/барьер распределены неравномерно.

Список литературы

- [1] D. Litvinov, D. Herthsen, A. Rosenauer, H. Preis, E. Kurtz, C. Klingshirn. *Phys. Status Solidi B* **224**, 147 (2001).
- [2] A. Klochikhin, A. Reznitsky, B. Dal Don, H. Priller, H. Kalt, C. Klingshirn, S. Permogorov, S. Ivanov. *Phys. Rev. B* **69**, 085 308 (2004).
- [3] A.M. Kapitonov, U. Woggon, D. Kayser, D. Hommel, T. Itoh. *J. Lumin.* **112**, 177 (2005).
- [4] F. Tinjod, L. Besombes, L. Marsal, K. Kheng, H. Mariette. *Phys. Status Solidi B* **229**, 591 (2002).
- [5] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N. Ledentsov. *Phys. Rev. B* **61**, 16 819 (2000).
- [6] A. Seweryn, T. Wojtowicz, G. Karczewski, A. Barcz, R. Jakiel. *Thin Solid Films* **36**, 7220 (2000).
- [7] В.Ф. Агекян, Н.А. Грунина, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, G. Karczewski. *ФТТ* **56**, 2081 (2014).
- [8] A. Barcz, G. Karczewski, T. Wojtowicz, M. Sadlo, J. Kossut. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 206 (1998).
- [9] V.F. Agekyan, I. Akai, N.G. Filosofov, T. Karasawa, G. Karczewski, A.Yu. Serov, N.N. Vasil'ev. *Phys. Status Solidi* **244**, 3265 (2007).
- [10] Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, G. Karczewski, М.Л. Скориков. *ФТТ* **55**, 2237 (2013).
- [11] Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, G. Karczewski, Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, W. Zaleszczyk. *ФТТ* **53**, 380 (2011).
- [12] M.V. Klein, S.P.S. Porto. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 782 (1969).
- [13] Z.C. Feng, S. Perkowitz, J.H. Wrobel, J.J. Dubrowski. *Phys. Rev. B* **39**, 12 997 (1989).
- [14] Z.C. Feng, S. Perkowitz, P. Becla. *Solid State Commun.* **78**, 1011 (1991).
- [15] В.Ф. Агекян, Л.К. Гриднева, С.В. Карпов, А.Ю. Серов. *ФТТ* **37**, 457 (1994).