

# Оптические свойства структур с квантовыми ямами

## $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}/\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$

© В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, G. Karczewski\*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия  
E-mail: avf@VA4678.spb.edu

\* Institute of Physics, Polish Academy of Science, 02-668 Warsaw, Poland

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2004 г.)

Исследованы спектры излучения трех сверхрешеток  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}/\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$  с шириной квантовых ям (КЯ)  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  7, 13 и 26 монослоев соответственно и одинаковой толщиной барьеров  $\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$  46 монослоев. Ширина КЯ влияет на форму и спектральное положение полосы внутрицентральной люминесценции (ВЛ)  $\text{Mn}^{2+}$  вследствие зависимости кристаллического поля от позиции иона марганца относительно интерфейса. В одинаковых экспериментальных условиях интенсивность люминесценции экситона по сравнению с ВЛ существенно больше в КЯ по сравнению с объемным кристаллом  $\text{CdMnTe}$ . В некоторых образцах сверхрешеток и объемных кристаллов, кроме обычной полосы ВЛ около 2.0 eV, наблюдается более слабая полоса около 1.45 eV. Эта полоса, видимо, соответствует внутрицентровым переходам в ионах  $\text{Mn}^{2+}$ , находящихся в областях, где кристаллическая решетка имеет не обычную структуру типа цинковой обманки, а структуру типа каменной соли.

Работа поддержана грантом E02-3.4-426 Минобразования России.

## 1. Введение

Кристаллы типа II–VI, активированные элементами группы железа, являются основным семейством разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Эти вещества сочетают обычные полупроводниковые свойства с сильным магнетизмом, благодаря чему появляются новые качества, в частности гигантские эффекты Зеемана и Фарадея и магнитный поляронный эффект. Объемные РМП и наноструктуры, содержащие РМП типа II–VI, интенсивно изучаются в последние три десятилетия, особенно популярны  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , квазидвумерные структуры  $\text{CdTe}/\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$  и активированные марганцем нанокристаллы. Оптические свойства РМП, которые определяются межзонными экситонами и внутрицентровыми переходами в недостроенных  $3d$ -оболочках магнитных ионов, рассмотрены в ряде обзорных работ [1–4]. Широкозонные кристаллы II–VI, активированные марганцем, являются практически используемыми люминофорами благодаря яркой внутрицентральной люминесценции (ВЛ)  $3d$ -оболочки ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в области 2 eV (переход  ${}^6A_1-{}^4T_1$ ) [5]. Спектральные и кинетические свойства ВЛ ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в объемных кристаллах группы II–VI изучены в ряде работ [6–10].

Известно, что положение уровня  ${}^6A_1$  практически не зависит от величины кристаллического поля, в то время как энергия уровня  ${}^4T_1$  уменьшается при усилении поля, так что полоса ВЛ сдвигается в область меньших энергий. Время затухания ВЛ марганца  $\tau$  имеет порядок  $10^{-5}$  s, при больших концентрациях марганца  $\tau$  меняется по контуру полосы излучения. Для исследования соотношения обычного экситонного и внутрицентрального механизмов излучения интересен твердый раствор

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , в котором вблизи концентрации  $x = 0.4$  происходит пересечение нижнего экситонного уровня с порогом внутрицентрального поглощения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , так что при  $x < 0.4$  наблюдается только экситонное излучение, а при  $x > 0.4$  — экситонное и внутрицентровое. Стоксов сдвиг ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  значителен, расстояние между максимумом ВЛ и порогом возбуждения  $\text{Mn}^{2+}$  составляет около 0.15 eV.

Интерес, проявляемый в последние годы к исследованию активированных наноструктур, отчасти инициирован теоретическим обоснованием воздействия квантоворазмерного эффекта на переходы в недостроенных  $3d$ - и  $4f$ -оболочках [11,12] и экспериментальными свидетельствами увеличения квантового выхода ВЛ марганца в нанокристаллах группы II–VI [13–16]. Трансформация свойств ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  в наноматрице может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, сжатие волновых функций зонных электронов и дырок способно существенно повлиять на  $sp-d$  взаимодействие; во-вторых, в наноматрице частично или полностью подавляется миграция внутрицентрального возбуждения и, кроме того, изменяется кристаллическое поле и взаимодействие  $3d$ -электронов с фононами. В наноматрицах должны возрасти сила осциллятора интеркомбинационного внутрицентрального перехода  ${}^6A_1-{}^4T_1$  и скорость затухания ВЛ, ослабится безызлучательная релаксация внутрицентрального возбуждения. Свидетельства увеличения квантового выхода ВЛ при высоких температурах были получены при исследовании широкозонных квазидвумерных структур  $\text{ZnS}:\text{Mn}/\text{ZnS}$  [17]. Что касается  $2D$  структур на основе  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ , то изучались либо немагнитные КЯ, либо КЯ с малым содержанием марганца, где ВЛ не наблюдается и есть лишь некоторые данные

о ВЛ ионов  $Mn^{2+}$  в широких магнитных барьерах структур  $CdTe/Cd_xMn_{1-x}Te$  [18]. В отличие от ситуации с активированными нанокристаллами изучение двумерных систем II–VI, в которых наблюдается ВЛ ионов группы железа, исчерпывается несколькими публикациями.

В нашей работе исследована люминесценция квантовых ям (КЯ)  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  различной толщины, разделенных немагнитными барьерами.

## 2. Экспериментальные детали

Серия сверхрешеток, состоящих из 100 периодов  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ , выращена методом МВЕ в одинаковых условиях. В образцах 1, 2, 3 ширина КЯ  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x = 0.4$  составляет 7, 13 и 26 монослоев (МС) соответственно, в образце 4 с толщиной КЯ 13 МС концентрация марганца несколько меньше. Толщина барьерных слоев  $Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  во всех образцах одинакова и составляет 46 МС. При выбранных концентрациях марганца и магния высота барьеров в КЯ составляет для электронов 100 meV и для дырок 60 meV. Структуры построены следующим образом: на подложку GaAs с ориентацией (100) последовательно нанесены слои CdTe ( $4.2 \mu m$ ),  $Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  ( $0.4 \mu m$ ), сверхрешетка и защитный слой  $Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (40 nm).

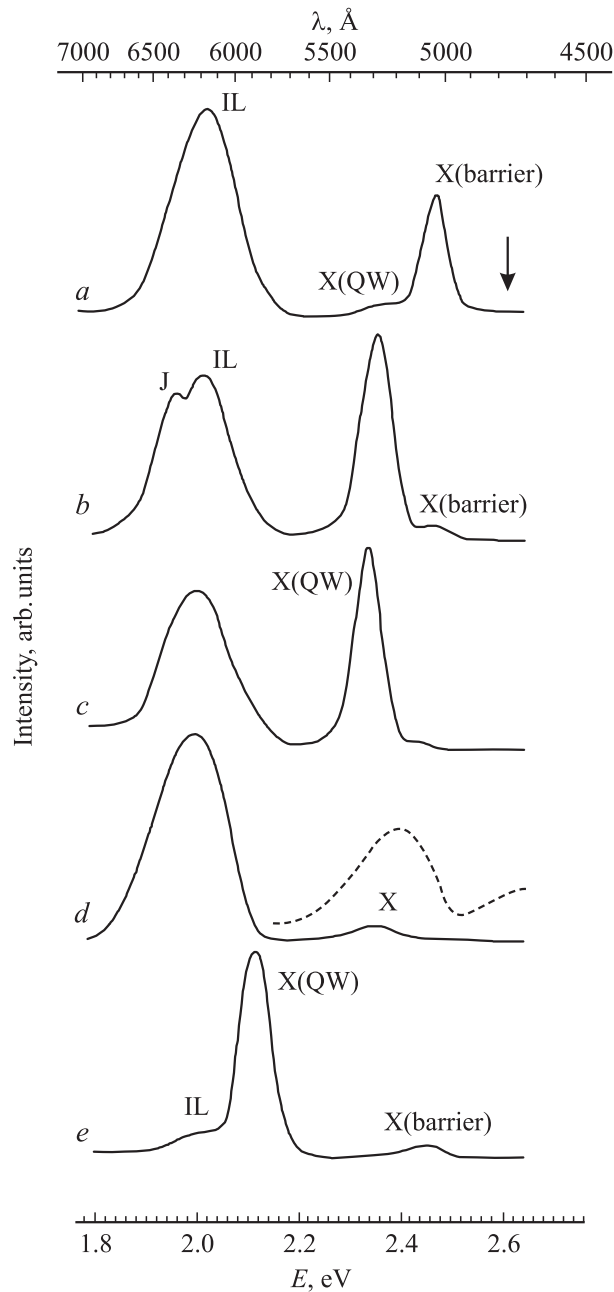
Эксперименты проводились при температурах 4 К и выше, люминесценция возбуждалась непрерывным аргон-ионным и импульсным азотным лазерами.

## 3. Результаты и их интерпретация

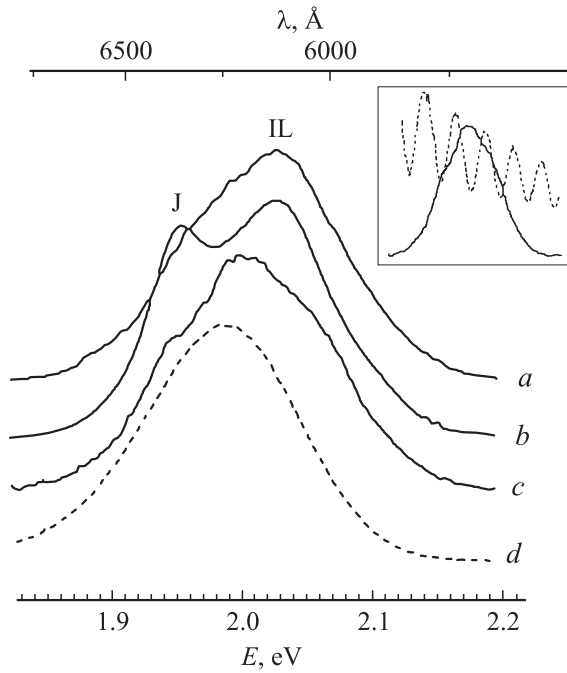
Во всех образцах наблюдаются экситонные полосы излучения из КЯ  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  и барьера  $Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ , их полуширина и соотношение интенсивностей мало зависят от температуры в интервале 4–77 К. На рис. 1 видно, что в структурах 2, 3 и 4 (13 и 26 МС) преобладает излучение экситона из КЯ, тогда как в структуре 1 с узкой КЯ (7 МС) наблюдается обратная картина — при надбарьерном возбуждении экситон за время жизни не успевает релаксировать в КЯ. В образце 4 экситонный уровень находится около порога возбуждения  $Mn^{2+}$ , поэтому ВЛ марганца проявляется слабо.

Максимумы полосы ВЛ ионов  $Mn^{2+}$  находятся в области 2.0 eV, что соответствует положению полосы ВЛ в объемных образцах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x > 0.4$ . Однако точное положение максимума и форма полосы ВЛ, как видно из рис. 2, зависят от ширины КЯ. Отметим, что в исследованных многослойных структурах на широкую полосу ВЛ, находящуюся в области прозрачности всех выращенных слоев, накладываются полосы интерференции света в сравнительно толстых слоях CdTe и  $Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ , на которых выращена сверхрешетка (вставка на рис. 1). Это должно приниматься во внимание при анализе контура ВЛ, поскольку расстояние между максимумами интерференции в этой области при нормальном падении света составляет около 10 nm.

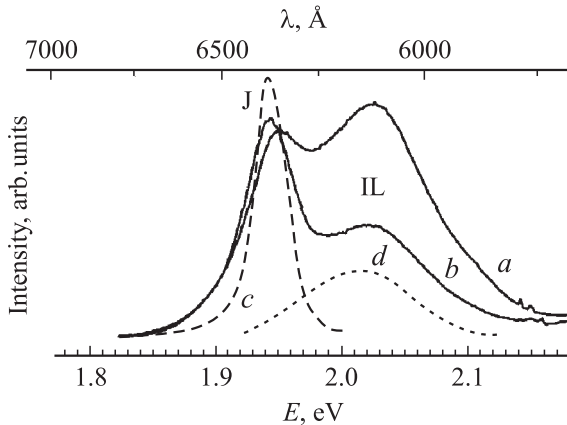
Особенностью исследованных КЯ является то, что они содержат слои ионов марганца, расположенные на разных расстояниях от интерфейсов. Кристаллическое поле, в котором находятся интерфейсные ионы, сла-



**Рис. 1.** Спектры люминесценции структур  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  с шириной КЯ 7 (1), 13 (2), 26 (3) монослоев,  $x = 0.5$  (a–c), с шириной КЯ 13 (4) монослоев,  $x$  около 0.35 (e) и спектр люминесценции объемного кристалла  $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$  (d). IL — внутрицентровая люминесценция  $3d$ -оболочки  $Mn^{2+}$ , X(QW), X(barrier) и X — экситоны в КЯ и барьере сверхрешеток и в объемном кристалле, штриховая линия — внутрицентровое поглощение  $Mn^{2+}$  (относительно полосы J, см. текст статьи). Непрерывное возбуждение квантами с энергией 2.60 eV (показано стрелкой), уровень возбуждения —  $30 W/cm^2$ ;  $T = 77 K$ .



**Рис. 2.** Полосы внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  в структурах 1–3 (*a–c*) и в объемном кристалле  $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$  (*d*);  $T = 77$  К. (Контуры *a–c* деформированы интерференцией; относительно полосы J, см. текст статьи). На врезке — контур ВЛ  $Mn^{2+}$  образца 3, на который наложена интерференционная картина, наблюдающаяся в отражении при нормальном падении света.



**Рис. 3.** Полоса IL внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  и полоса J в спектре образца 2 при возбуждении импульсами с длительностью 10 ns. *a, b* — нормированные спектры при уровнях возбуждения  $10^2$  и  $10^4$   $W/cm^2$  в режиме непрерывной регистрации; *c, d* — спектры, зарегистрированные через 0.1 и 5  $\mu s$  после окончания возбуждения;  $T = 77$  К.

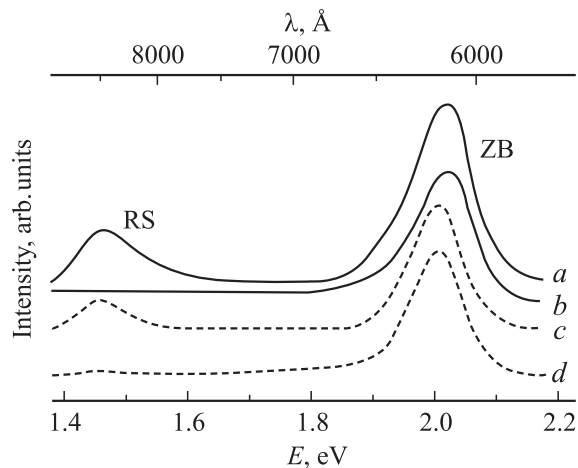
бее поля, действующего на ион  $Mn^{2+}$ , расположенный внутри КЯ. Это следует из известной зависимости энергии максимума ВЛ от соотношения концентраций катионов в объемном кристалле  $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$  [6]. Таким образом, близкие к интерфейсам ионы форми-

руют коротковолновое крыло контура ВЛ  $Mn^{2+}$  в КЯ. Сдвиг ВЛ в сторону больших энергий должен быть самым значительным в структуре 1 с узкими КЯ, что соответствует эксперименту. Кристаллическое поле, действующее на катионы в исследованных структурах, вообще имеет более низкую симметрию, чем в объемном кристалле, но это изменение наиболее существенно для ионов, расположенных около интерфейсов. Уже отмечалось, что оптический переход в  $3d$ -оболочке  $Mn^{2+}$  является интеркомбинационным и запрещен в дипольном приближении (коэффициент поглощения не более  $10^3$   $cm^{-1}$ ). Запрет ослабляется в силу различных факторов, одним из которых является несимметричная составляющая кристаллического поля, благодаря чему вклад интерфейсных ионов во ВЛ должен относительно усиливаться.

Согласно [8], однородное и неодородное уширения полосы ВЛ 2.0 eV для твердых растворов  $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$  составляют соответственно 85 и 70 meV при  $T = 15$  К. Основными причинами этих уширений являются соответственно электрон-фононное взаимодействие и флуктуации кристаллического поля. В объемном кристалле флуктуации поля обусловлены статистической концентрационной неоднородностью твердых растворов, а также примесями и структурными дефектами. Качество КЯ, полученных методом МВЕ, выше качества объемных твердых растворов, которые обычно выращиваются методом Бриджмена, однако основной вклад в неодородное уширение вносят имманентные свойства твердого раствора. Расчет зависимости кристаллического поля от положения иона  $Mn^{2+}$  в КЯ относительно интерфейса и ее влияние на энергию излучающего уровня  $^4T_1$  в целом согласуется с экспериментально наблюдаемыми смещением и уширением полосы ВЛ в КЯ по сравнению с объемным кристаллом.

Существует различие в соотношении экситонной люминесценции и ВЛ  $Mn^{2+}$  для объемных кристаллов и структур с КЯ. Сравнение объемного кристалла и КЯ  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с одинаковыми энергетическими расстояниями между порогом возбуждения  $3d$ -оболочки  $Mn^{2+}$  и уровнем экситона показывает, что относительная интенсивность экситона в КЯ оказывается значительно больше, чем в объемном кристалле.<sup>1</sup> Такое различие может быть обусловлено как увеличением силы осциллятора экситона, так и особенностями переноса экситонного возбуждения на  $3d$ -оболочку в квазидвумерной системе. В исследованных структурах следует рассматривать два случая: возбуждение  $3d$ -оболочки марганца экситоном барьера и возбуждение с предварительной релаксацией экситона в КЯ. Зависимость соотношения интенсивностей экситонной и ВЛ от ширины КЯ при различных уровнях и способах оптического возбуждения, которая позволит уточнить механизм релаксации электронного возбуждения в двумерных системах через экситоны

<sup>1</sup> Интенсивности следует сравнивать при одинаковых уровнях возбуждения порядка  $10$   $W/cm^2$ , поскольку ВЛ  $Mn^{2+}$  в отличие от экситона быстро насыщается.



**Рис. 4.** Внутрицентровая люминесценция  $Mn^{2+}$  в сверхрешетках  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  ( $a$  — 3,  $b$  — 1) и в двух объемных кристаллах  $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$  ( $c, d$ ). Полосы ZB и RS относятся к ионам марганца, находящимся в областях с решетками типа цинковой обманки и каменной соли соответственно. Люминесценция зарегистрирована через  $5 \mu s$  после окончания импульса возбуждения;  $T = 77 K$ .

и  $3d$ -оболочки магнитных ионов, в том числе роль спиновых эффектов, требует дополнительного изучения.

На низкоэнергетическом крыле контура ВЛ в образце 2 наблюдается новая полоса J со временем затухания менее  $0.1 \mu s$ . В отличие от ВЛ она слабо насыщается при высоком уровне возбуждения (рис. 3). Возможно, полоса J имеет отношение к дефектам, образующимся в области интерфейсов гетероструктуры  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ . Отметим, что в образцах 1, 3, 4, выращенных в тех же технологических условиях, полоса J заметно не проявляется.

При больших временах задержки регистрации излучения, когда люминесценция экситонов сверхрешетки  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  и подложки GaAs в спектре уже отсутствует, в излучении структуры 3 остаются обычная полоса ВЛ марганца  $2.0 eV$  и полоса около  $1.45 eV$  (рис. 4). Интенсивность полосы  $1.45 eV$  меняется от образца к образцу: в 2 она слаба, в 1 и 4 практически не наблюдается. Мы исследовали ряд объемных кристаллов  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  и установили, что полоса  $1.45 eV$  также наблюдается в некоторых из них (рис. 4). Известно, что при всестороннем сжатии  $3.5 kbar$  в CdTe происходит фазовый переход от структуры типа цинковой обманки к структуре типа каменной соли через структуру типа синнабара, устойчивую в узком интервале давления [19–21]. По нашему мнению, полоса  $1.45 eV$  является ВЛ ионов марганца, находящихся в кристаллических областях, имеющих симметрию каменной соли (октаэдрическое анионное окружение), где кристаллическое поле значительно сильнее, чем при симметрии цинковой обманки (тетраэдрическое анионное окружение). Такая интерпретация подтверждается изменением спектра люминесценции кристалла  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}S$ : при

структурном фазовом переходе, инициированном всесторонним сжатием, полоса  $2.1 eV$  гаснет и разгорается широкая полоса около  $1.4 eV$  [22]. Энергетический сдвиг полосы ВЛ от  $2.0$  до  $1.45 eV$  соответствует изменению кристаллического поля  $Dq$ , действующего на ион  $Mn^{2+}$  в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , от  $800$  до  $1300 cm^{-1}$ . Как указывалось выше, образцы 1–4 выращены по одной и той же технологической схеме, однако в излучении образцов 1, 2 и 4 широкая полоса  $1.45 eV$  слаба или отсутствует вообще. Возможно, что образование областей с решеткой типа каменной соли в тонких слоях  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  маловероятно.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Степанову за участие в экспериментах.

## Список литературы

- [1] O. Goede, W. Heimbrodt. Phys. Stat. Sol. B **146**, 11 (1988).
- [2] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [3] P.A. Wolff. In: Semiconductors and Semimetals / Ed. by J.K. Furdyna, J. Kossut. Academic, London (1988). Vol. 25.
- [4] V.F. Agekyan. Phys. Solid State **44**, 2013 (2002).
- [5] J.S. Lewis, M.R. Davidson, P.H. Holloway. J. Appl. Phys. **92**, 6646 (2002).
- [6] V.F. Agekyan, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov, N.G. Filossofov. Phys. Solid State **42**, 836 (2000).
- [7] J.D. Park, S. Yamamoto, J. Watanabe, K. Takamura, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Japan **66**, 3289 (1997).
- [8] J. Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Japan **66**, 1810 (1997).
- [9] V.F. Agekyan, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov. Phys. Solid State **41**, 41 (1999).
- [10] V.F. Agekyan, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov, N.G. Filossofov. J. Crystal Growth **214/215**, 391 (2000).
- [11] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1994).
- [12] R.N. Bhargava. J. Crystal Growth **214/215**, 926 (2000).
- [13] D. Adachi, S. Hasui, T. Toyama, H. Okamoto. Appl. Phys. Lett. **77**, 1301 (2000).
- [14] J. Zhou, Yu. Zhou, S. Buddhudu, S.L. Ng, Y.L. Lam, H. Kam. Appl. Phys. Lett. **76**, 3513 (2000).
- [15] L.M. Gan, B. Liu, C.H. Chew, S.J. Xu, S.J. Chua, G.L. Loy, G.Q. Xu. Langmuir **13**, 6427 (1997).
- [16] W. Chen, F. Su, G. Li, A.L. Jolly, J.-O. Malm, J.-O. Bovin. J. Appl. Phys. **92**, 1950 (2002).
- [17] W. Park, T.C. Jones, W. Tong, S. Schon, M. Chaichimansour, B.K. Wagner, C.J. Summers. J. Appl. Phys. **84**, 6852 (1998).
- [18] J. Nakamura, K. Takamura, S. Yamamoto. Phys. Stat. Sol. B **211**, 223 (1999).
- [19] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R.J. Needs. Rev. Modern. Phys. **75**, 863 (2003).
- [20] A.N. Mariano, E.P. Warekois. Science **142**, 672 (1963).
- [21] M.I. McMahon, R.J. Nelmes. Phys. Rev. B **47**, 8337 (1993).
- [22] M. Kobayashi, Y. Nakamura, S. Endo, W. Giriat. Phys. Stat. Sol. B **211**, 359 (1999).