

Люминесценция полумагнитного полупроводника CdMnTe в области длин волн 370–400 нм при высоких уровнях возбуждения

© И.Г. Аксянов, М.Е. Компан, М.В. Меш

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2006 г.)

Исследована люминесценция полумагнитного полупроводника CdMnTe. В ближней ультрафиолетовой области спектра обнаружена полоса, положение которой не зависит от концентрации Mn в твердом растворе. Исследованы температурные и люкс-ваттные характеристики полосы, проведены измерения по времяразрешенной методике. По совокупности полученных данных обнаруженная полоса интерпретируется как люминесценция кластеров метастабильной кубической модификации теллурида марганца.

PACS: 78.55.-m, 75.50.Pp

1. Введение

Полумагнитный полупроводник теллурид кадмия-марганца (CdMnTe) известен и исследуется более тридцати лет. Этот материал представляет интерес по ряду причин. Он активно исследовался как представитель семейства твердых растворов полупроводников. Этот состав удобен тем, что позволяет требуемым образом варьировать ширину запрещенной зоны [1], при этом атомы Mn обычно занимают правильные узлы кристаллической решетки, не выходят в междоузлия [2] и образуют „идеальный“ полупроводниковый раствор, что обусловило использование CdMnTe для создания барьерных слоев в двумерных полупроводниковых структурах [3]. Наиболее детально этот материал исследовался как объект с ярко выраженными магнитными свойствами благодаря уникальной возможности получать в данной системе образцы с независимо регулируемыми концентрациями подвижных носителей заряда и магнитных атомов в решетке (см. ссылки в [1,2]). В последнее десятилетие исследования теллурида кадмия-марганца приобрели дополнительный интерес в связи с попытками реализовать приборы „спинтроники“ [4]. Указанные выше возможности, которыми потенциально обладает этот материал, делают его перспективным для таких применений.

Тем не менее некоторые вопросы, касающиеся CdMnTe, остаются не до конца выясненными. В частности, нет единого мнения о верхнем пределе растворимости Mn в данной системе. В литературе о CdMnTe встречаются как утверждения, что раствор во всем диапазоне концентраций наследует „родительскую“ структуру цинковой обманки от CdTe, в то время как чистый MnTe кристаллизуется в вюрцитную структуру NiAs [1], так и утверждения, что раствор однороден до содержания марганца $x = 0.7$ [5]. Из общих соображений представляется вероятным, что переход к иному типу решетки при приближении к предельной концентрации марганца в растворах не может осуществляться абсолютно резко; вероятно, что включения MnTe при

определенных концентрациях могут проявляться и в твердом растворе.

В настоящей работе методами люминесцентной спектроскопии показано, что в выращенных методом Чохральского образцах растворов в широкой области концентрации ионов Mn существуют области (включения) теллурида марганца.

2. Эксперимент и исследуемые образцы

Спектры фотолюминесценции исследовались с использованием ультрафиолетового импульсного лазера на газообразном азоте с длительностью импульса около 6 ns и энергией кванта излучения 3.7 eV ($\lambda = 337$ nm). Световая мощность в импульсе на образце в наших экспериментах доходила до 10^6 W/cm². Средняя интенсивность возбуждения при таких условиях составляла порядка 0.3 W/cm² и могла быть уменьшена еще на порядок за счет уменьшения частоты следования световых импульсов лазера возбуждения. Использовавшееся для возбуждения излучение лазера дополнительно фильтровалось двойным призмным монохроматором. Исследования проводились в интервале температур 77–300 K.

Спектры люминесценции регистрировались спектрографом СДЛ-1 со светосилой 1/1.6 с использованием ФЭУ-79 в качестве фотоприемника. Поскольку полученные спектры представляли собой набор отдельных полос, в настоящей работе они представлены в том виде, в котором записаны в эксперименте (без коррекции на спектральную чувствительность установки).

В исследованиях использовался набор твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe (с концентрацией марганца $x = 0.005–0.5$), выращенных методом Чохральского. Ориентация зеркальных плоскостей скола (110), площадь составляла 6–10 mm², толщина образцов менее 1 mm.

3. Результаты эксперимента

Основным экспериментальным результатом данной работы явилось обнаружение полосы люминесценции в области длин волн 370–385 нм. Нами не было найдено публикаций о наблюдении этой полосы в спектрах растворов CdMnTe. Исходя из концепции „идеальности“ раствора теллурида марганца в теллуриде кадмия такая полоса не должна была существовать. Проведенные исследования были направлены на выяснение природы этой полосы.

Общий вид спектров люминесценции для образцов с концентрацией марганца $x = 0.4, 0.5$ в широкой области длин волн приведен на рис. 1. На длинноволновом краю спектра наблюдается полоса (с максимумом около

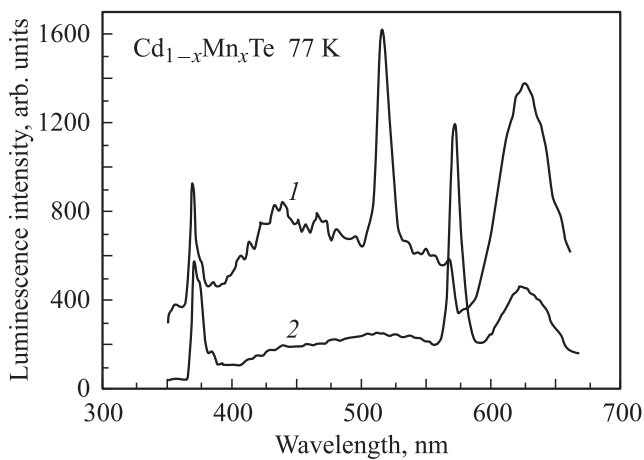


Рис. 1. Общий вид спектров люминесценции двух образцов твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при высоких уровнях возбуждения. $x = 0.5$ (1) и 0.4 (2). Резкий спад интенсивности для кривой 1 в области 570 нм обусловлен нейтральным светофильтром, специально введенным для того, чтобы линии могли иметь сопоставимую интенсивность.

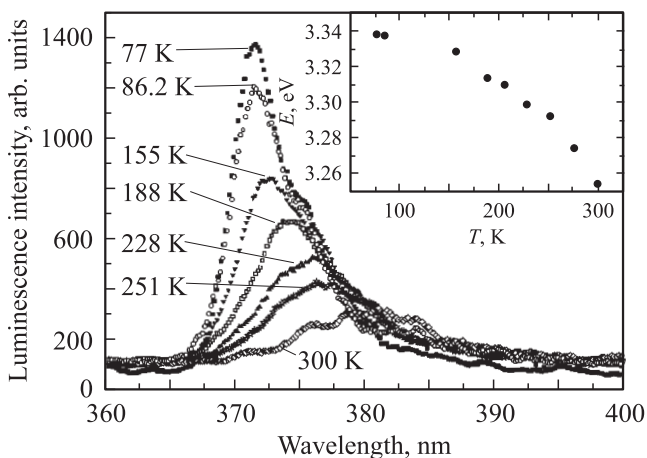


Рис. 2. Зависимость полосы люминесценции 3.25–3.3 eV от температуры. На вставке — температурная зависимость положения максимума.

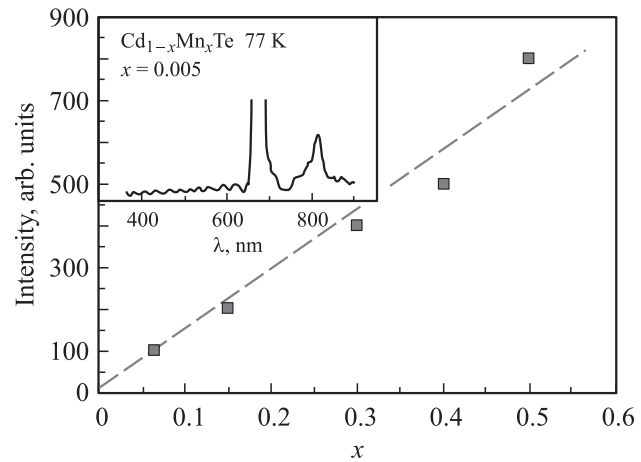


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции в полосе 3.25 eV от концентрации марганца в образце. На вставке — вид спектра образца с предельно малой концентрацией марганца. В спектре видны только слабая линия внутрицентровых переходов марганца (817 нм) и основание линии лазера возбуждения, наблюдающейся во втором порядке дифракции (376 нм).

623 нм) внутрицентровых переходов ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в ионах Mn^{2+} [2]. Выше по энергии наблюдается полоса, соответствующая запрещенной зоне твердого раствора (положение полосы меняется в зависимости от концентрации Mn). В [1,2,6] и других работах полоса интерпретируется как рекомбинационная люминесценция твердого раствора. Наблюдающиеся положения максимумов полос хорошо согласуются с концентрацией Mn в этих образцах.

Выше по энергии от указанных полос в области 450–550 нм расположены две неинтенсивные и частично перекрывающиеся широкие полосы; на коротковолновом краю спектра наблюдается узкая полоса в области 370–385 нм (около 3.25 eV). Максимум последней при комнатной температуре приходится на 382 нм (3.24 eV), спектры полосы при азотной и промежуточных температурах показаны на рис. 2. На вставке к рис. 2 приведена построенная по этим данным зависимость положения полосы от температуры.

Положение полосы в области 3.25 eV не зависело от концентрации марганца в исследуемых образцах; также было показано, что зависимость интенсивности люминесценции в этой полосе от концентрации марганца близка к линейной (рис. 3). Чтобы исключить возможность того, что эта полоса обусловлена какими-то поверхностными слоями с измененной стехиометрией (например, поверхностным окислом), тот же эксперимент проводился на свежешолифованной поверхности образца. Полоса 3.5 eV в этом случае присутствовала в спектрах с обычной интенсивностью. Однако у образца с низкой концентрацией марганца ($x = 0.005$) соответствующая полоса отсутствовала в спектре люминесценции (см. вставку на рис. 3).

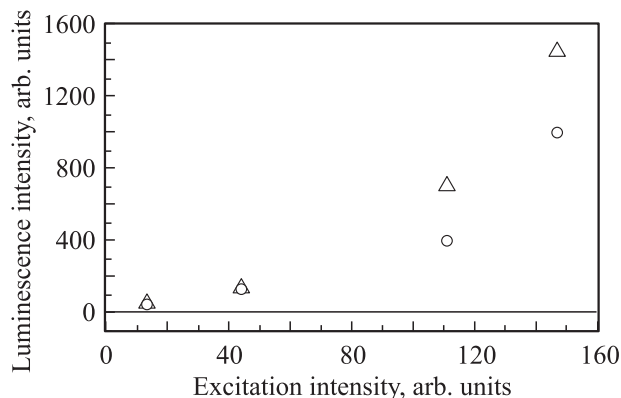


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения для предполагаемой полосы кластеров MnTe. Треугольники — для компоненты 371 нм, кружки — для компоненты 376 нм.

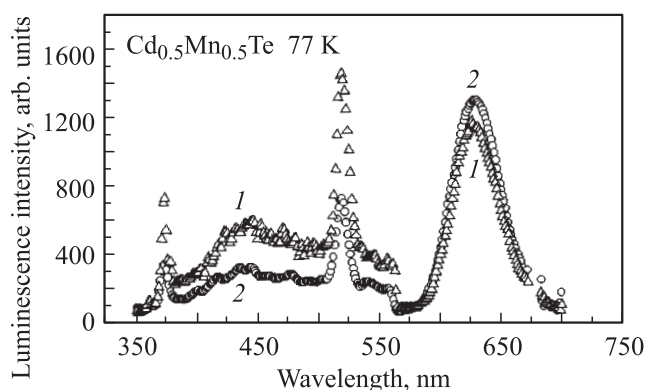


Рис. 5. Спектры люминесценции образца $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$, измеренные с различным временем задержки между возбуждением и регистрацией. Спектр 1 записан с задержкой 1 μs , спектр 2 — с задержкой 100 μs . В спектре, измеренном с малой задержкой, преобладают узкие линии краевой люминесценции вблизи 370 и 520 нм, в то время как полоса внутризонных переходов марганца преобладает в спектре, полученном с задержкой 100 μs . Резкое падение интенсивности вблизи 570 нм обусловлено введением нейтрального светофильтра в канал регистрации.

Неожиданной оказалась зависимость интенсивности люминесценции в обнаруженной полосе от интенсивности возбуждения (рис. 4). Полученная зависимость явно нелинейна: представление ее в двойном логарифмическом масштабе дает степень зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения около 2.3. С учетом погрешности эксперимента можно полагать ее квадратичной.

Полосы, составляющие спектр исследованных образцов, характеризовались различной кинетикой. Спектры, записанные с различной задержкой момента регистрации относительно момента возбуждения, показаны на рис. 5. Из приведенных спектров видно, что полоса 623 нм начинает преобладать в спектрах, зарегистриро-

ванных с большими задержками (100 μs), в то время как относительная интенсивность полос 370 и 520 нм монотонно убывает с увеличением времени задержки.

4. Обсуждение результатов

Предметом обсуждения является природа обнаруженной полосы люминесценции 3.25 eV.

Выполненные эксперименты позволяют с большой долей вероятности исключить некоторые тривиальные возможности. Такой полосы не наблюдается у образцов с очень малой концентрацией марганца, что свидетельствует о том, что она не имеет технического происхождения. И наоборот, наличие такой же линии у свежесошлифованного образца указывает на то, что линия отражает какие-то собственные свойства материала, а не специфична для его поверхности.

Зонная структура твердого раствора CdMnTe имеет известный вид. Для этого материала характерны простая зона проводимости, двукратно вырожденная вершина валентной зоны, в зависимости от концентрации отстоящая от дна зоны проводимости на $E_g = 1.6\text{--}2.6\text{ eV}$ [7], и подзона, отщепленная спин-орбитальным взаимодействием на 0.8 eV от вершины валентной зоны. Если предположить, что обнаруженная полоса 371 нм ($\sim 3.25\text{ eV}$) соответствует переходам между зоной проводимости и отщепленной подзоной, следует ожидать, что и положение полосы такого перехода будет зависеть от концентрации марганца, поскольку от этой концентрации зависит и ширина запрещенной зоны материала. Однако такого не наблюдалось в эксперименте. Кроме того, достаточная интенсивность и малая ширина этой полосы не позволяют считать ее рекомбинационным излучением горячих носителей.

Многие из полученных данных могли бы свидетельствовать в пользу того, что в экспериментах наблюдается люминесценция включений MnTe; однако такое предположение само по себе неприемлемо, поскольку ширина запрещенной зоны гексагонального теллурида марганца составляет около 1 eV. Люминесценция таких включений должна отстоять от наблюдающейся полосы по энергетической шкале более чем на 2 eV.

Ключом к интерпретации обнаруженной полосы в области 3.25 eV (3.3 eV при 77 K) является хорошее совпадение энергии этой полосы и ширины запрещенной зоны для кубической (zb) модификации теллурида марганца. Указанная в большинстве справочников гексагональная модификация MnTe не единственная возможная форма существования этого соединения. Существует нестабильная кубическая модификация MnTe со структурой цинковой обманки, которая, по данным работ [3,8], может стабилизироваться в условиях раствора или низкоразмерных образцов (пленок) и ширина запрещенной зоны которой составляет около 3.2 eV при гелиевых температурах [3].

Представляется, что единственная возможность связать в рамках одного объяснения имеющиеся экспериментальные факты — предположить, что полоса 3.25 eV является рекомбинационным излучением кластеров теллурида марганца, но не с гексагональной решеткой, а с кубической решеткой типа цинковой обманки. Мы считаем также, что точное соответствие энергий не является важным фактором для интерпретации, поскольку кластеры, самопроизвольно сегрегировавшиеся из раствора, по ряду причин могут быть деформированы; также кластеры могут быть нестехиометричны по одному из компонентов твердого раствора. Эти, а также иные факторы могут оказывать влияние на точное значение ширины запрещенной зоны и положение полосы люминесценции.

В пользу предположения о существовании кластеров теллурида марганца помимо положения полосы свидетельствует и то, что наблюдавшаяся температурная зависимость соответствует типичному виду температурной зависимости ширины запрещенной зоны полупроводников.

Согласуется с предложенной интерпретацией и зависимость интенсивности обнаруженной полосы от концентрации марганца в образцах. Было найдено, что интенсивность полосы возрастает приблизительно линейно (с нулевой интенсивностью при малой концентрации марганца) (рис. 3). Заметим, что, если бы области MnTe в исследовавшихся образцах были результатом статистической флуктуации концентрации, скорее следовало бы ожидать, что эта зависимость будет сублинейной (корневой).

Результаты, полученные с помощью времязрешенной спектроскопии (рис. 5), однозначно свидетельствуют о том, что обнаруженная полоса не соответствует по кинетике характерному рекомбинационному излучению ионов марганца и, наоборот, близка по кинетике к полосе краевой люминесценции раствора. Это также подтверждает выдвинутую модель.

Для понимания природы происходящих явлений важна также люкс-ваттная зависимость для обсуждаемой полосы (рис. 4). Наблюдающаяся квадратичная зависимость хорошо известна в теории рекомбинации и должна соответствовать случаю рекомбинации при малых уровнях возбуждения в слабо легированных материалах [9]. Ни то, ни другое условие в нашем случае не выполняется. Собственная концентрация носителей в образцах достаточно велика ($n \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), в то же время и интенсивность возбуждения высока (10^6 W/cm^2). Из самых грубых оценок следует, что при таких условиях концентрация фотовозбужденных носителей должна быть на много порядков выше концентрации равновесных носителей. Как видно, полученные численные оценки действительно не соответствуют обычным условиям для квадратичной зависимости.

Однако в нашем случае (кластеры кубического MnTe в твердом растворе CdMnTe) обсуждаемая зависимость должна быть именно такой. Кубический MnTe — широкозонный материал, ширина его запрещенной зоны

почти на 0.5 eV больше ширины запрещенной зоны окружающего его раствора. В таких условиях носители заряда должны переместиться в окружающую область полупроводникового раствора, а кластеры MnTe должны иметь очень низкую равновесную концентрацию носителей, так что предположение о низкой концентрации, не справедливое для материала в целом, оказывается верным для кластеров.

В то же время интенсивное возбуждение основного материала — твердого раствора CdMnTe — еще не означает высокой интенсивности возбуждения в кластерах MnTe. Фотовозбужденные носители в основной массе возбуждаются в окружающей кластеры матрице твердого раствора, и заброс носителя на кластер должен быть маловероятным событием. Заброс второго, комплементарного носителя хотя и облегчается кулоновским взаимодействием с первым, но с учетом значительной ширины запрещенной зоны также имеет малую вероятность. Это в результате и должно привести к квадратичной зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения.

Отдельный вопрос, требующий обсуждения, касается того, почему, несмотря на значительную интенсивность исследований данного материала, наличие кластеров MnTe не было зафиксировано другими авторами? Это может быть обусловлено несколькими причинами. В первую очередь отметим соотношение ширины запрещенных зон кластеров и основного материала. Включения кластеров с величиной запрещенной зоны заметно большей, чем для основного материала, не должны сильно сказываться ни на электрических, ни на люминесцентных свойствах. Спектры поглощения также должны быть малоинформативными, так как поглощение света малыми количествами кубического теллурида марганца будет замаскировано сильным поглощением раствора CdMnTe. Кроме того, поскольку основная (стабильная) фаза теллурида марганца узкозонная, проверка наличия кластеров MnTe, вероятно, осуществлялась по спектральному отклику в области края поглощения этой фазы, т. е. около 1 eV. Мы полагаем, что по этим причинам существование кластеров теллурида марганца могло остаться необнаруженным. Высокая интенсивность возбуждения в сочетании с высокой чувствительностью установки позволила обнаружить их в наших экспериментах.

5. Заключение

В серии люминесцентных экспериментов на образцах твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ обнаружена ранее не наблюдавшаяся полоса люминесценции в области 3.25 eV. Исследованы свойства этой полосы. Показано, что новая полоса может быть приписана образующимся в растворе кластерам кубического MnTe.

Авторы выражают благодарность А.В. Кудинову за полезные обсуждения и предоставление кристаллов для экспериментов.

Список литературы

- [1] Полумагнитные полупроводники / Под ред. Я. Фурдына, Я. Коссуга. Мир, М. (1992). 406 с.
- [2] J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.* **64**, R 29 (1988).
- [3] N. Pelekanos, Q. Fu, J. Ding, W. Walecki, V. Nurmikko, S.M. Durbin, J. Han, M. Kobayashi, R.L. Gunshor. *Phys. Rev. B* **41**, 9966 (1990).
- [4] Оптическая ориентация / Под ред. Б.П. Захарчени, Ф. Майера. Наука, Л. (1989). 403 с.
- [5] A. Rajczkowska. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1**, 289 (1978).
- [6] А.В. Кудинов, Ю.Г. Кусраев. *ФТТ* **40**, 2156 (1998).
- [7] A. Twardowski, M. Nawrocki, V. Ginter. *Phys. Stat. Sol. (b)* **96**, 497 (1979).
- [8] Su-Huai Wei, Alex Zinger. *Phys. Rev. B* **35**, 2340 (1987).
- [9] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М. (1963). 496 с.