

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) 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 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 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 Mn^{2+} в области 2 eV (переход ${}^6A_1-{}^4T_1$) [5]. Спектральные и кинетические свойства ВЛ ионов 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 τ имеет порядок 10^{-5} s, при больших концентрациях марганца τ 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 Mn^{2+} , так что при $x < 0.4$ наблюдается только экситонное излучение, а при $x > 0.4$ — экситонное и внутрицентровое. Стоксов сдвиг ВЛ Mn^{2+} в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ значителен, расстояние между максимумом ВЛ и порогом возбуждения 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 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 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-

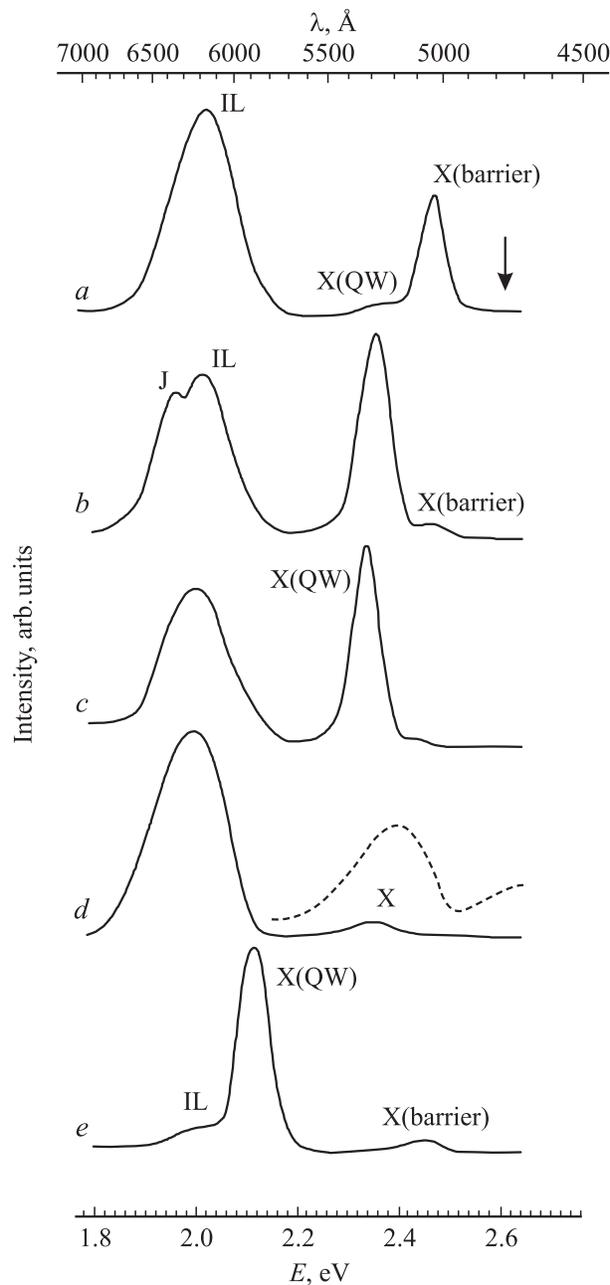


Рис. 1. Спектры люминесценции структур $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ с шириной КЯ 7 (1), 13 (2), 26 (3) монослоев, $x = 0.5$ (a–c), с шириной КЯ 13 (4) монослоев, x около 0.35 (e) и спектр люминесценции объемного кристалла $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ (d). IL — внутрицентровая люминесценция 3d-оболочки 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 — $30 W/cm^2$; $T = 77 K$.

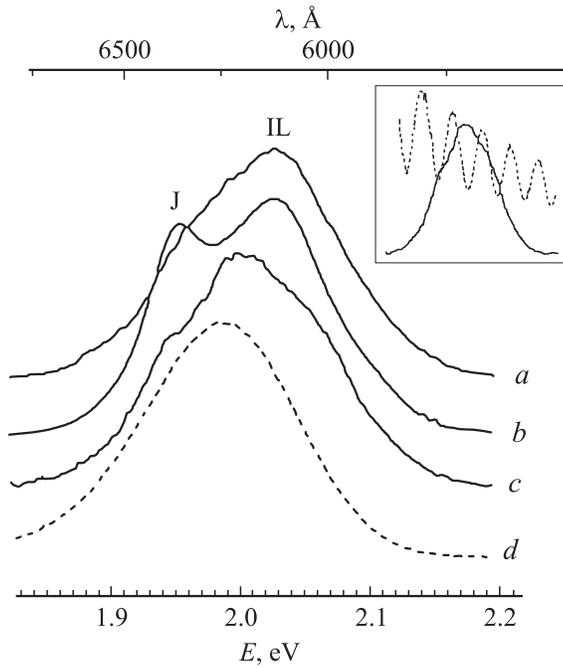


Рис. 2. Полосы внутрицентровой люминесценции Mn^{2+} в структурах 1–3 (*a–c*) и в объемном кристалле $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ (*d*); $T = 77$ К. (Контур *a–c* деформированы интерференцией; относительно полосы J, см. текст статьи). На врезке — контур ВЛ Mn^{2+} образца 3, на который наложена интерференционная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

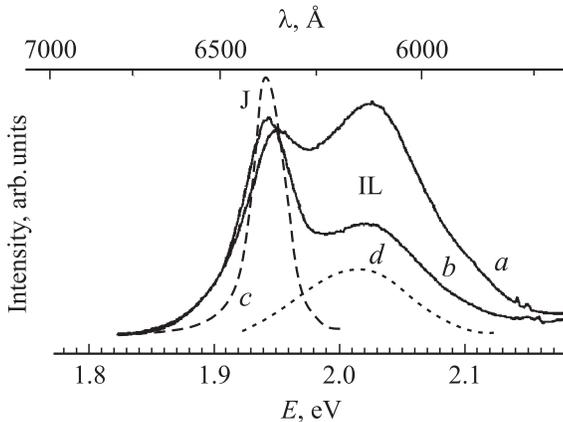


Рис. 3. Полоса IL внутрицентровой люминесценции Mn^{2+} и полоса J в спектре образца 2 при возбуждении импульсами с длительностью 10 ns. *a, b* — нормированные спектры при уровнях возбуждения 10^2 и 10^4 W/cm^2 в режиме непрерывной регистрации; *c, d* — спектры, зарегистрированные через 0.1 и 5 μs после 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.¹ 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

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

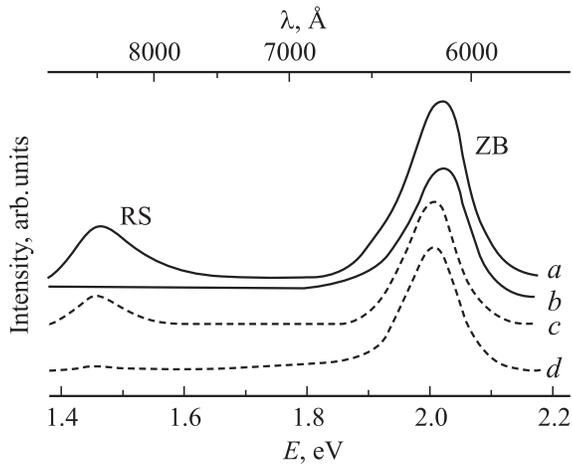


Рис. 4. Внутрицентровая люминесценция Mn^{2+} в сверхрешетках $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ (a — 3, b — 1) и в двух объемных кристаллах $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ (c, d). Полосы ZB и RS относятся к ионам марганца, находящимся в областях с решетками типа цинковой обманки и каменной соли соответственно. 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. Filosofov. 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. Filosofov. 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).