

Излучательная рекомбинация в матрице CdMgTe с ультратонкими узкозонными слоями CdMnTe

© В.Ф. Агеян[¶], А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов, Н.Г. Философов, Д.Б. Бембитов, G. Karczewski*

НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета,
Петродворец, 198504 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 22 апреля 2008 г. Принята к печати 30 апреля 2008 г.)

Экситонное излучение трех структур, которые состоят из слоев CdMnTe с толщиной 0.5, 1.5 и 3.0 монослоя, разделенных толстыми широкозонными слоями CdMgTe, исследовано в интервале температур 13–300 К. Для расчета спектров плотности экситонных состояний этих структур применена простая модель, основанная на изменении элементного состава твердого раствора внутри экситонной сферы в зависимости от ее положения относительно узкозонного слоя. Показано, что энергетическая протяженность спектров излучения и плотности состояний, а также положения их характерных особенностей согласуются. При слабом возбуждении ($1-10 \text{ Вт/см}^2$) нагревание образцов от 13 К приводит к относительному ослаблению излучения экситонов, локализованных в слоях CdMgTe, так что при 80 К оно значительно слабее излучения экситонов, связанных на узкозонных слоях. В условиях сильного возбуждения ($10^3-10^5 \text{ Вт/см}^2$) при 80 К преобладает экситонное излучение слоев CdMgTe, но при комнатной температуре доминирует излучение узкозонных слоев. Внутрицентричная люминесценция Mn^{2+} в образце с 3 монослоями CdMnTe имеет дублетную структуру, компоненты которой соответствуют внутреннему и наружным слоям трехслойных планарных включений, содержащих марганец.

PACS: 78.30.Fs, 78.55.Et, 78.67.Pt, 71.35.-y

1. Введение

Эпитаксиальные планарные структуры, состоящие из кристаллических матриц с определенным образом расположенными ультратонкими слоями узкозонной компоненты, являются интересными с точки зрения исследования их оптических свойств и перспективными для практических применений. Если номинальная толщина таких планарных включений варьируется от десятых долей монослоя (МС) до нескольких МС (островки, сплошные слои и т.д.), то соответствующим образом изменяются параметры локализации электронного возбуждения и способ ее описания. Значительную роль играют расстояния между слоями и элементный состав структуры, определяющий глубину потенциальных ям. Подобные узкозонные включения являются промежуточным случаем между дефектами малых размеров (точечные центры, малые кластеры) и узкими квантовыми ямами (КЯ). В последнем случае волновые функции носителей заряда и экситонов можно считать в значительной степени локализованными в узкозонном слое.

Методом молекулярной пучковой эпитаксии (МПЭ) выращиваются наноструктуры на основе полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, имеющие регулярно расположенные одиночные слои либо группы тесно расположенных слоев. В особый класс можно выделить матрицы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с ультратонкими слоями разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Наряду с системами, содержащими КЯ и слои квантовых точек (КТ) из РМП, они обладают высокой и контролируемой магнитной анизотропией,

их магнитные и оптические характеристики сильно изменяются в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Благодаря этому наноструктуры с РМП-компонентами представляют интерес для спинтроники.

К настоящему времени известны оптические свойства, главным образом люминесценция, многих структур $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с узкозонными включениями толщиной от 0.1 до 3 МС, в частности CdTe/ZnTe и CdZnTe/ZnTe [1], CdS/ZnS [2], CdTe/ZnMgTe [3], CdSe/ZnSe [4,5], ZnS/ZnTe [6]. Изучаются также структуры, содержащие взаимодействующие друг с другом магнитные и немагнитные КЯ и КТ [7–9]. Показано, что такое взаимодействие позволяет контролировать спиновые состояния в немагнитных компонентах структур, поскольку перенос поляризованных по спину электронов из области РМП в немагнитные КЯ и КТ происходит быстрее, чем релаксация электронного спина. Представляют интерес оптическая характеристика структур для выявления корреляции в реальном строении планарных слоев, расположенных близко друг к другу, а также тенденции к образованию неплоских КТ. Исследования ультратонких эпитаксиальных слоев проводились также в структурах на основе полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (см., например, [10]).

2. Экспериментальные детали

Нами изучены системы $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ с узкозонными слоями $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$, разделенными барьерами с толщиной 50 МС. Слои имеют номинальную толщину 0.5, 1.5 и 3.0 МС (образцы 1,2

[¶] E-mail: avf@VA4678.spb.edu

и 3 соответственно). На подложке $\langle 100 \rangle$ GaAs методом МПЭ последовательно выращивались буферные слои CdTe (4 мкм) и $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ (1.4 мкм), сверхрешетка $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ (без прерывания роста на интерфейсах) и защитный слой $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ (50 нм). Число периодов в сверхрешетках равно 60 (образец 1), 40 (2) и 20 (3). Величина y варьируется от образца к образцу в пределах $0.42 < y < 0.46$, ее точное значение устанавливается по положению экситонного пика в спектре отражения и спектре возбуждения люминесценции барьеров (матрицы). Матрица $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ является твердым раствором, постоянные решетки исходных бинарных соединений CdTe, MgTe и CdTe, MnTe отличаются друг от друга на 1 и 2% соответственно. В образцах 1–3 при низких температурах наблюдается яркая люминесценция широкозонной матрицы $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$, ее высокому квантовому выходу способствуют сильные флуктуации кристаллического потенциала твердого раствора, эффективно локализирующие носители и экситоны. Большая величина флуктуаций потенциала в $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ обусловлена существенным различием радиусов ионов Cd^{2+} и Mg^{2+} (0.082 нм для Mg^{2+} и 0.114 нм для Cd^{2+}) и их электронных поляризуемостей ($10.9 \cdot 10^{-4}$ и $0.94 \cdot 10^{-4}$ нм³ соответственно).

Спектры люминесценции экситонов и внутрицентральной 3d-люминесценции ионов Mn^{2+} исследовались при слабом возбуждении непрерывным аргон-ионным лазером и при сильном возбуждении — импульсным азотным лазером, плотность мощности возбуждения W составляла 1–10 и 10^3 – 10^5 Вт/см² соответственно.

3. Люминесценция экситонов

В недавней работе [11] приведены некоторые результаты по экситонной люминесценции этих структур, где проявляются 3 уровня локализации экситонов, и обсуждена возможная интерпретация спектров. В данной работе исследованы спектры излучения при слабом и сильном оптическом возбуждении, определены температурные изменения спектров в интервале 13–300 К, предложена модель, позволяющая установить плотность экситонных состояний в планарных системах с ультратонкими слоями в зависимости от их строения и элементного состава, т.е. параметров потенциальных ям и разделяющих их барьеров. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными спектрами образцов 1–3.

Модель для интерпретации спектров излучения основана на движении экситона в полупроводниковом твердом растворе с периодическим изменением концентрации трех катионных компонент, соответствующим строению экспериментальных образцов 1–3. Распределение трех типов катионов по узлам в барьере и узкозонном слое производится случайным образом. Локальный состав твердого раствора (ТР) зависит от объема, в котором он определяется. Поскольку рассматривается излучательная аннигиляция экситона, объем, по которому проводится усреднение, должен соответствовать

размеру экситона. Сфера с диаметром, равным диаметру экситона, и содержащая N МС, параллельных внедренным узкозонным слоям, перемещается в образце с шагом в один МС, для каждой позиции определяется концентрация компонент ТР внутри сферы.

При движении экситона внутри широкого барьерного слоя (в нашем случае ширина барьера больше диаметра экситона) определяется статистическое распределение относительных концентраций компонент, максимум которого приходится на формульный состав барьерного ТР. Полуширина распределения зависит от объема, по которому делается усреднение, — чем больше размер экситона, тем уже функция распределения. При пересечении экситонной сферой узкозонного слоя $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$ состав ТР в объеме усреднения скачкообразно изменяется. Вследствие этого зависимость плотности состояний от энергии имеет особенности, энергетическое расстояние которых от барьерного максимума определяется долей узкозонного слоя в объеме экситона. В наших образцах внутри экситонной сферы может находиться лишь один узкозонный слой.

Будем считать общее число МС внутри экситонной сферы нечетным, поскольку этот случай более удобен для расчетов. В спектре плотности состояний при толщине узкозонного слоя 1 МС, кроме барьерного максимума, есть $(N-1)/2$ дважды вырожденных дополнительных максимумов с меньшей энергией и один невырожденный максимум, наиболее удаленный от барьерного. При толщине узкозонных слоев 2 МС есть $(N+1)/2$ дважды вырожденных дополнительных максимумов. Эти случаи при соответствующем выборе концентраций катионных компонент относятся к образцам 1 и 2.

При толщине узкозонных планарных включений 3 МС (образец 3) существуют $(N+1)/2$ дважды вырожденных дополнительных максимумов и один невырожденный.

Энергии максимумов сходятся в низкоэнергетическую сторону, пределом является значение энергии, соответствующее пересечению сферы узкозонным слоем, проходящему через ее центр. В экспериментальном спектре должны хорошо определяться максимум, соответствующий барьерному экситону, и самый низкоэнергетический дополнительный максимум. Что касается остальных максимумов, то их экспериментальное проявление зависит от толщин барьеров и узкозонных слоев, их элементного состава, размера экситона, величины однородного уширения. Лучше других должен проявиться 1-й дополнительный максимум, находящийся на наибольших расстояниях от соседних максимумов — барьерного и 2-го дополнительного.

Параметрами для расчета плотности экситонных состояний как функции энергии являются объем экситонной сферы и зависимость ширины запрещенной зоны ТР от его состава. Чем меньше диаметр сферы, по которой проводится усреднение, тем больше полуширина дополнительных максимумов (менее отчетлива структура спектра) и тем больше расстояние между барьерным максимумом и низкоэнергетической границей спектра.

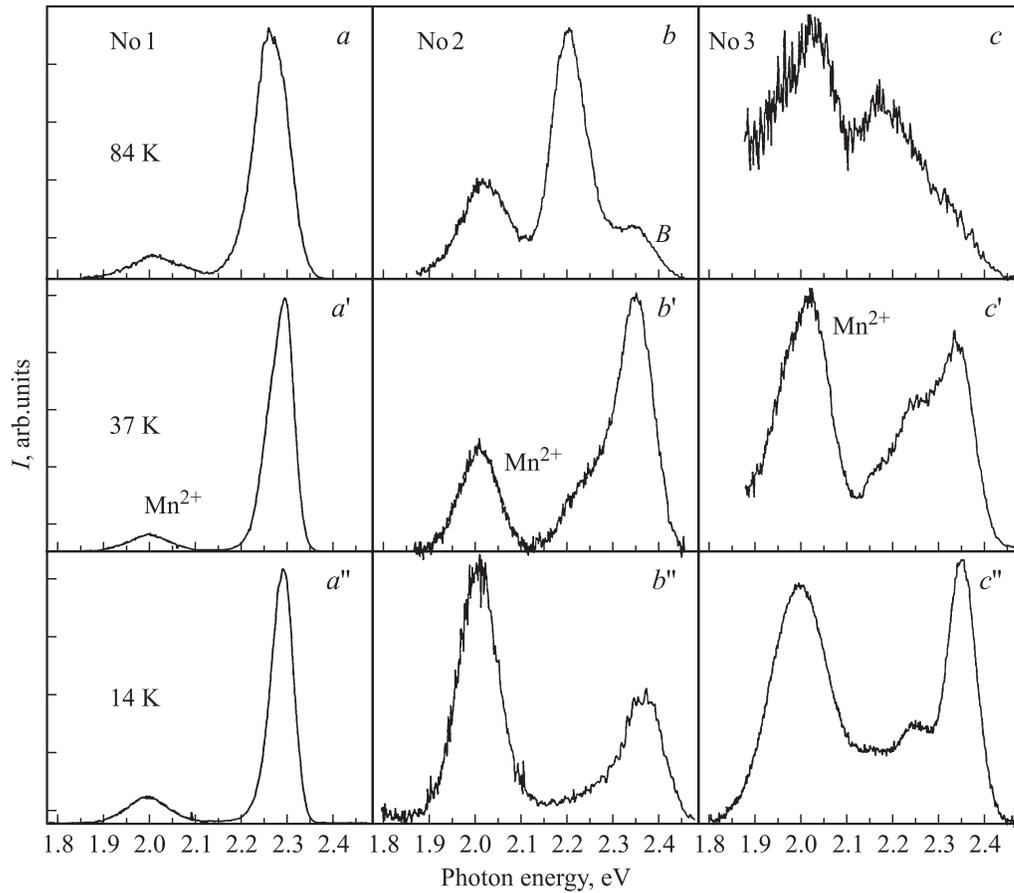


Рис. 1. Температурное изменение спектров экситонного излучения образцов 1 (спектры a – a''), 2 (b – b'') и 3 (c – c'') при плотности мощности возбуждения 1 Вт/см^2 . Спектры нормированы по максимальной интенсивности. Низкоэнергетическая полоса соответствует $3d$ -люминесценции ионов Mn^{2+} . Температура измерений T, K : a, b, c — 84; a', b', c' — 37; a'', b'', c'' — 14.

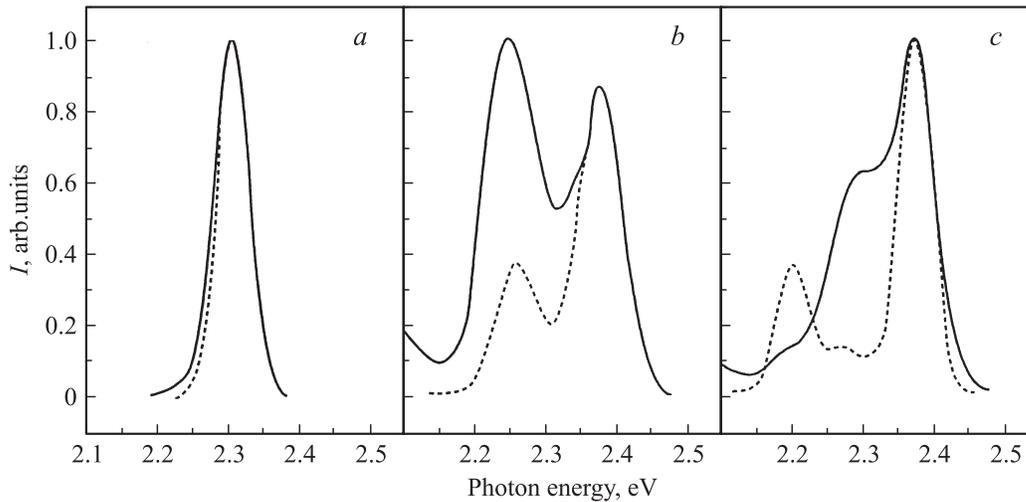


Рис. 2. Спектры экситонного излучения при плотности мощности возбуждения 1 Вт/см^2 (сплошные линии) и спектры плотности состояний (штриховые линии) образцов 1 (a), 2 (b) и 3 (c). Спектры нормированы, $T = 80 \text{ K}$.

Результатом расчета является гистограмма плотности распределения локальных концентраций Cd, Mg и Mn в объеме экситона для образцов 1–3. Для преобразования этой гистограммы в распределение плотности

экситонных состояний по энергии были использованы известные зависимости ширины запрещенной зоны E_g от концентрации компонент ТР $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}$ [12,13].

Экспериментальные спектры люминесценции образцов 1–3 при слабом возбуждении аргоновым лазером при различных температурах представлены на рис. 1 и 2. При низких температурах люминесценция образца 1 на порядок интенсивнее, чем в образцах 2 и 3. На рис. 2 приведены также спектры плотностей состояний, при расчете которых размер экситона выбирался в соответствии с экспериментальной шириной полосы излучения барьерного экситона. Уширение, вызванное экситон-фононным взаимодействием и другими причинами, не учитывалось, так что размер экситона занижен. Пригодность модели определяется:

1) соответствием числа и энергетического положения характерных максимумов в спектре люминесценции экситона и в спектре плотности состояний,

2) сопоставлением выбранного размера экситона со значениями эффективных масс носителей и диэлектрической проницаемости в ТР с известным элементарным составом.

Видно, что рассчитанные спектры плотности состояний соответствуют энергетической протяженности и общей структуре спектров люминесценции образцов 1–3, а также форме отдельных полос излучения, однако есть сильное несоответствие в соотношении интенсивностей максимумов. Это различие спектров люминесценции и спектров плотности состояний определяется сечениями захвата экситонов потенциалами различных уровней, миграцией экситонов с понижением энергии, квантовым выходом люминесценции для различных экситонных состояний и другими факторами. Основными экспериментальными условиями, влияющими на степень различия спектров плотности состояний и люминесценции экситонов в случае неселективного возбуждения люминесценции, являются уровень оптического возбуждения и температура. Они определяют локализацию экситонов и заселенность экситонных уровней с различной энергией локализации, эффективность миграции возбуждения по экситонным состояниям, перенос экситонного возбуждения на уровни $3d$ -оболочки ионов марганца узкозонного слоя.

Сильное оптическое возбуждение способствует заселению всех экситонных состояний, поскольку нижние состояния насыщаются. При правильно выбранной температуре спектр излучения должен приближаться по форме к спектру плотности состояний по мере роста плотности мощности возбуждения. В условиях сильного возбуждения ($W \geq 10^3$ Вт/см²) при $T = 80$ К преобладающим во всех образцах является излучение барьерного экситона, низкоэнергетические состояния проявляются как длинноволновый хвост полосы барьерного излучения (рис. 3). При увеличении плотности мощности возбуждения от 10^3 до 10^5 Вт/см² наблюдается коротковолновый сдвиг максимума полосы барьерного экситона, что указывает на насыщение нижних состояний в его неоднородно уширенном контуре. При нагревании до комнатной температуры барьерный экситон гаснет, и даже при высоком уровне возбуждения доминирует

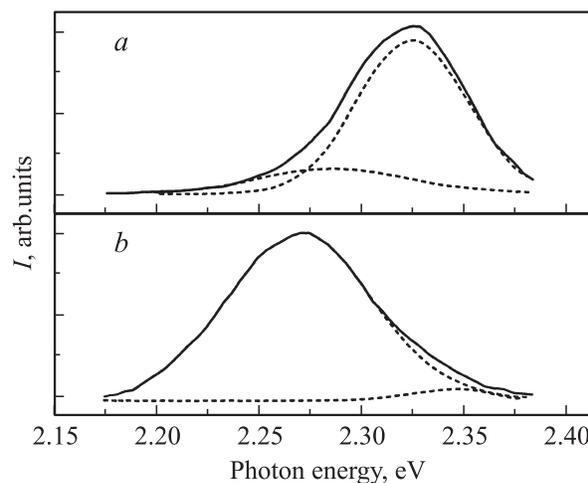


Рис. 3. Экситонная люминесценция образца 3 при плотности мощности возбуждения 10^3 Вт/см², спектры нормированы. T, K : a — 80, b — 260. Пунктирные линии — разложение спектра на составляющие.

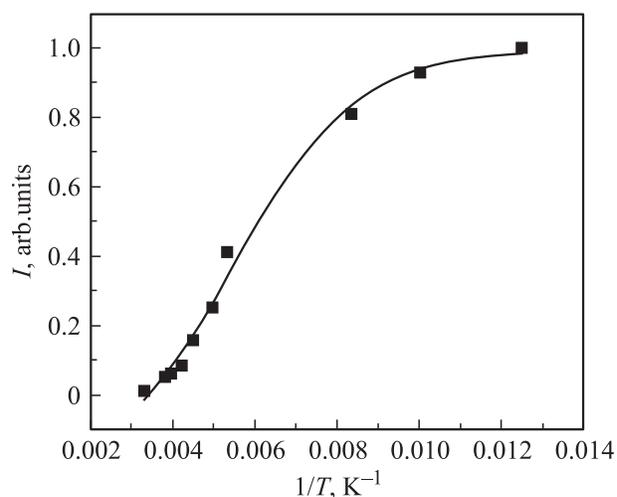


Рис. 4. Температурная зависимость интегрального излучения экситонов в образце 3, плотность мощности возбуждения 10^3 Вт/см².

излучение экситонов, взаимодействующих с узкозонным слоем (рис. 3).

Делокализация экситонов при повышении температуры от 13 до 60 К уменьшает интегральную интенсивность излучения всех образцов на порядок. При слабом возбуждении относительное усиление длинноволновой компоненты сопровождается ее заметным длинноволновым сдвигом. Положение максимума полосы барьерного экситона в этом интервале температур изменяется мало, причиной этого может быть частичная компенсация температурного сужения запрещенной зоны ТР уменьшением глубины экситонного уровня вследствие делокализации. Нагревание образцов от 60 до 300 К приводит к дальнейшему ослаблению излучения экситонов более чем на порядок (рис. 4).

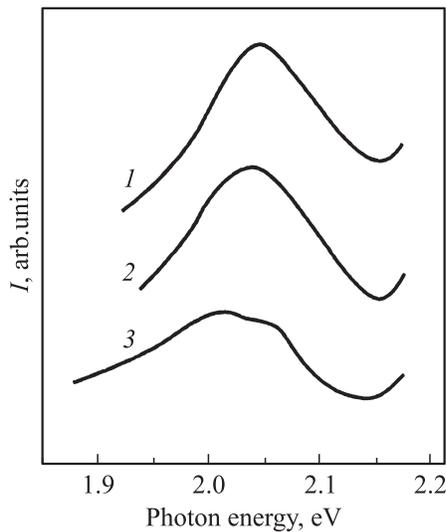


Рис. 5. Внутрицентровая $3d$ -люминесценция ионов Mn^{2+} в образцах 1–3 (переход ${}^4T_1-{}^6A_1$), слабое возбуждение, $T = 80$ К. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Время затухания спектра экситонной люминесценции образцов 1–3 при сильном возбуждении и $T = 80$ К не превышает 1 нс, что указывает на значительную делокализацию барьерных экситонов в этих условиях.

Мы не располагаем точными данными о значениях эффективных масс электронов и дырок в $Cd_{1-x}Mg_xTe$, однако оценку можно сделать, пользуясь результатами работы [13] для $Cd_{1-y}Mn_yTe$ (эти ТР имеют близкие зависимости ширины запрещенной зоны от соотношения концентраций катионных компонент). Радиус экситона, выбранный для расчетов по ширине контура полосы барьерного излучения, оказался приблизительно в 2 раза меньше значения, определенного по параметрам ТР. Как говорилось выше, если не учитывается вклад однородного уширения, то по ширине контура определяется нижняя граница размера экситона.

4. Внутрицентровая люминесценция Mn^{2+}

В исследованных структурах при слабом возбуждении хорошо проявляется внутрицентровая люминесценция (ВЛ) ионов Mn^{2+} , которая быстро насыщается при увеличении мощности излучения W . В образцах 1 и 2 наблюдается одна полоса ВЛ, в образце 3 — две полосы (рис. 5). Известно, что при уменьшении кристаллического поля полоса ВЛ Mn^{2+} сдвигается в коротковолновую сторону. Появление двух полос в образце 3 обусловлено тем, что планарное включение, содержащее марганец, имеет два наружных монослоя (МС) и один внутренний. Катионное окружение Mn^{2+} внутреннего МС составляют ионы кадмия и марганца, тогда как в окружении Mn^{2+} в наружных МС со стороны матрицы присутствуют ионы кадмия и магния. Кристаллическое поле, действующее на ионы Mn^{2+} наружных МС, оказывается

более слабым, и этим ионам соответствует коротковолновая полоса ВЛ Mn^{2+} . Отсутствие второй полосы в спектре ВЛ Mn^{2+} образца 2 свидетельствует о том, что в слоях $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ нет тенденции к кластеризации с образованием неплоских квантовых точек.

5. Заключение

Таким образом, полученная на основе простой модели плотность экситонных состояний согласуется с экспериментальным спектром локализованных экситонов в отношении энергетической протяженности и положения основных максимумов. Отметим, что в качестве параметров модели используются известные свойства ТР, входящих в состав структур (ширина запрещенной зоны, размер экситона).

Авторы благодарят И.Ю. Лабзову за помощь в обработке экспериментальных результатов.

Работа поддержана грантом РНП 2.1.1.362 Министерства науки и образования РФ.

Список литературы

- [1] V.S. Bagaev, V.V. Zaytsev, V.V. Kalinin, S.R. Oktyabrskii, A.F. Plotnikov. Sol. St. Commun., **88**, 777 (1993).
- [2] U. Woggon, W. Petri, A. Dinger, S. Petillon, M. Hetterich, M. Grun, K.P. O'Donnell, H. Kalt, C. Klingshirn. Phys. Rev. B, **55**, 1364 (1997).
- [3] F. Tinjod, S. Becombes, L. Marsal, K. Kheng, H. Mariette. Phys. Status Solidi B, **229**, 591 (2002).
- [4] A.M. Kapitonov, U. Woggon, D. Kayser, D. Hommel, T. Itoh. J. Luminesc., **112**, 177 (2005).
- [5] A. Klochikhin, A. Reznitsky, B. Dal Don, H. Priller, H. Kalt, C. Klingshirn, S. Permogorov, S. Ivanov. Phys. Rev. B, **69**, 085 308 (2004).
- [6] J.S. Kim, H.M. Kim, H.L. Park, J.C. Choi. Sol. St. Commun., **137**, 115 (2006).
- [7] Eunsoo Oh, D.G. Choi, Shin Kim, S. Lee, J.K. Furdyna, D.G. Oh. Sol. St. Commun., **135**, 471 (2005).
- [8] I.A. Bulanova, G.Yu. Rudko, W.M. Chen, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev. Appl. Phys. Lett., **82**, 1700 (2003).
- [9] M. Chali, J. Kossut, E. Janik, W. Heiss. Semicond. Sci. Technol., **19**, 359 (2004).
- [10] P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard, R.A. Masut. Appl. Phys. Lett., **74**, 1445 (1999).
- [11] В.Ф. Агемян, И.А. Пономарева, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, Г. Karczewski. ФТТ, **50**, 336 (2008).
- [12] V.F. Agekyan, L.K. Gridneva, A.Yu. Serov. Sol. St. Commun., **87**, 635 (1993).
- [13] F. Long, P. Harrison, W.E. Hadson. J. Appl. Phys., **79**, 6939 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Exciton radiative recombination in CdMgTe matrices with ultrathin narrowgap CdMnTe nanolayers

*V.F. Agekyan, A.Yu. Serov, Yu.A. Stepanov, N.G. Filosofov, D.B. Bembitov, G. Karczewski**

Institute of Physics,
St. Petersburg State University, Petrodvoretz,
198504 St. Petersburg, Russia
* Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland

Abstract Exciton luminescence in CdMgTe matrices with the planar CdMnTe inclusions 0.5, 1.0 and 3.0 monolayers thick was studied under the low and high excitation levels at 13–300 K. It was established that the spectra of exciton emission are consistent with the density-of-state data obtained from the simple model. This model deals with the energy gap dependence on the averaged solid solution composition inside the excitation travelling in the sample. The Mn^{2+} intracenter luminescence band shows the doublet structure for 3.0 monolayer thick CdMnTe due to the different crystal field in CdMnTe central and interface monolayers.