

УДК 621.315.592

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ CdMgMnTe

Ю.Г.Курсаев, Г.К.Аверкиева

Исследованы люминесценция и резонансное комбинационное рассеяние в четверных твердых растворах полумагнитных полупроводников CdMgMnTe. Показано, что интенсивность и положение полосы люминесценции, обусловленной оптическими переходами ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ d -оболочки марганца, зависят от локального кристаллического окружения. Предполагается, что структура этой полосы, наблюдаемая в ряде образцов, обусловлена наличием сильных нарушений кристаллической решетки. Температурные изменения спектров фотолюминесценции интерпретируются на основе модели переноса энергии электронного возбуждения от ионов Mn^{2+} к различным центрам рекомбинации. В спектре резонансного комбинационного рассеяния наблюдались три продольные колебательные моды, энергии которых близки к энергиям фононов соответствующих бинарных соединений.

Последние годы полумагнитные полупроводники (ПМП) привлекают значительный интерес исследователей, что обусловлено, во-первых, необычными физическими свойствами этих объектов [1] и, во-вторых, перспективами их практического применения [2]. Большинство ПМП выращивается из соединений $A_{1-x}Mn_xB^{VI}$. Наличие ионов Mn^{2+} с наполовину заполненной d -оболочкой ($S = 5/2$) приводит к сильному обменному взаимодействию с носителями заряда и, как следствие, к ярким магнитным и магнитооптическим явлениям в ПМП [1]. Кроме того, оптические переходы внутри d -оболочки марганца сопровождаются интенсивной люминесценцией в оранжево-красной области спектра, что используется в электролюминесцентных дисплеях [3].

Значительным шагом в этой области явился технологический успех в создании структур с квантовыми ямами и сверхрешеток на основе ПМП [4]. При росте таких структур часто возникает проблема согласования постоянных решеток и подбора ширин запрещенной зоны материалов, образующих квантовую яму или сверхрешетку. Эту проблему не всегда удается решить с помощью тройных твердых растворов полупроводников (ТРП) и приходится синтезировать более сложную систему — четверные твердые растворы. При этом появляется дополнительная возможность менять магнитные свойства материала при фиксированной ширине запрещенной зоны (или постоянной решетки) или варьировать ширину зоны, задав концентрацию магнитной компоненты. (В тройных твердых растворах ПМП ширина запрещенной зоны и постоянная решетки меняются одновременно с изменением концентрации марганца).

В настоящей работе исследуются новые четверные твердые растворы ПМП $Cd_zMg_yMn_xTe$ [5] методами фотолюминесценции и резонансного

комбинационного рассеяния (РКР). Один из тройных прототипов этого соединения CdMnTe является наиболее изученным среди ПМП [1], что касается второго CdMnTe , то имеется всего несколько сообщений по этой системе [6], где, в частности, отмечалось, что этот материал пригоден для создания светодиодов, излучающих в видимой области спектра.

1. Эксперимент

Исследования проводились на монокристаллических образцах, выколотых из слитков, полученных методами Бриджмена или зонной плавки [5]. Химический состав образцов следующий.

№ образца	2	3	5	7	8	14	15	16	17
x	0.25	0.25	0.05	0.375	0.50	0.30	0.375	0.30	0.00
y	0.15	0.25	0.25	0.25	0.25	0.30	0.375	0.20	0.40

В эксперименте изучались спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mg}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ при межзонном возбуждении аргоновым лазером и температурах 2 и 77 К. Корректировка на спектральную зависимость чувствительности регистрирующей системы не проводилась. Спектры РКР возбуждались зеленой линией аргонового лазера, находящейся вблизи резонанса с экситонными состояниями некоторых образцов.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции образца № 8 состава $x = 0.50$, $y = 0.25$ при $T = 2$ (кривая 1) и 77 К (кривая 2). Аналогичный

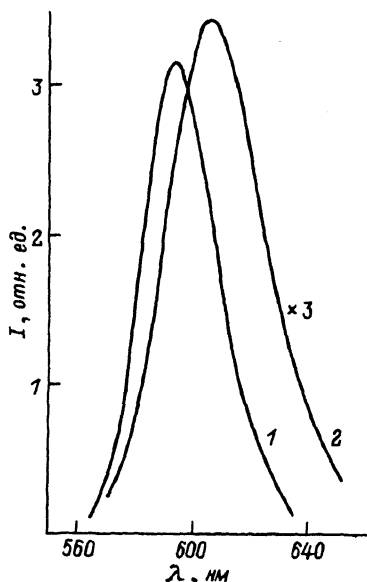


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{Cd}_2\text{Mg}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.50$, $y = 0.25$, $z = 0.25$) при $T = 2$ (1) и 77 К (2). Интенсивность возбуждения $P \approx 1 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 4880 \text{ \AA}$.

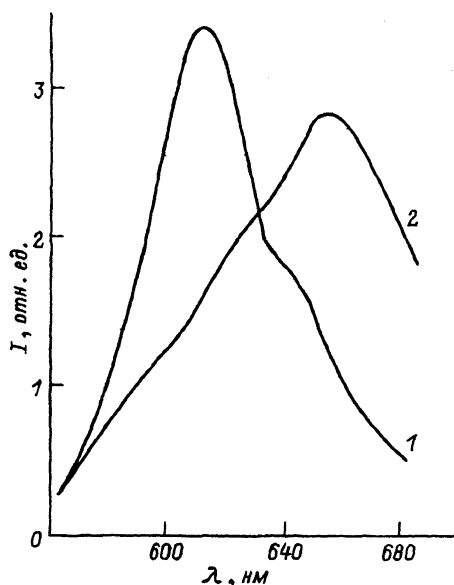


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{Cd}_2\text{Mg}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.25$, $y = 0.15$, $z = 0.60$) при $T = 2$ (1) и 77 К (2). Интенсивность возбуждения $P \approx 10 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 4880 \text{ \AA}$.

спектр имеют образцы № 3, 7, 14, 15, однако положение линии люминесценции зависит от состава (так, при $T = 2$ К в образце № 15 $\lambda_m = 5890$ Å, а в образце № 14 $\lambda_m = 6010$ Å). Образцы этого типа характеризуются яркой люминесценцией в оранжево-красной области спектра. Как видно из этого рисунка, увеличение температуры до 77 К приводит к длинноволновому сдвигу, уширению и тушению люминесценции. При $T = 2$ К ширина линии составляет $\Delta\lambda = 320$ Å, а при $T = 77$ К $\Delta\lambda = 400$ Å; температурный сдвиг равен $\Delta\lambda = 140$ Å ($\Delta E = 48$ мэВ).

Квантовый выход люминесценции сильно зависит от состава ТРП и даже при близких концентрациях марганца менялся более чем на порядок. На рис. 2 приведены спектры образца № 2 со слабой люминесценцией при $T = 2$ (кривая 1) и 77 К (кривая 2). Интенсивность люминесценции на два порядка меньше, чем в образце № 8; полоса сильно уширена даже при $T = 2$ К и обнаруживает структуру. При температуре жидкого азота, кроме сдвига полосы люминесценции, происходит перекачка интенсивности между компонентами структуры (рис. 2, кривая 2).

Кроме указанной полосы люминесценции, в спектре наблюдается слабая линия вблизи края поглощения (на рисунках не показана), которая, вероятно, обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных на флуктуациях состава и намагниченности (как и в случае тройных ТРП CdMnTe [7]). При возбуждении кристаллов вблизи края поглощения (примерно на 20 мэВ выше краевой люминесценции)

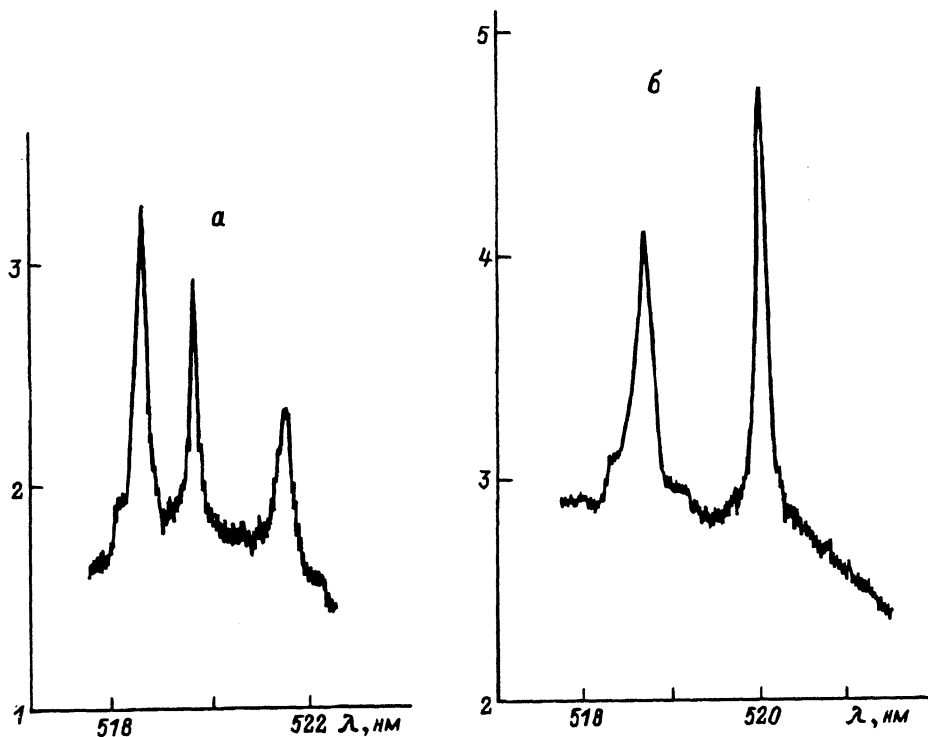


Рис. 3. Спектры резонансного комбинационного рассеяния кристаллов $Cd_xMg_yMn_zTe$ ($x = 0.25, y = 0.25, z = 0.50$) (а) и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.50$) (б). $T = 2$ К. Интенсивность возбуждения $P \approx 2$ Вт/см², $\lambda = 5145$ Å.

мы наблюдали три узких пика на относительно широком люминесцентном фоне (рис. 3,а). Аналогичный спектр был получен нами в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с $x = 0.50$ для сравнения (рис. 3,б). В последнем случае наблюдаются только два пика в спектре излучения.

2. Обсуждение результатов

1) Фотолюминесценция. В спектре люминесценции кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($y = 0$) при низкой температуре доминирует линия связанного экситона, а при $x > 0.4$ — линия, обусловленная внутрицентровыми переходами в d -оболочке марганца ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, положение которой практически не зависит от x [8]. При $x < 0.4$ последняя не наблюдается, так как маскируется межзонными переходами. (В изучаемой нами системе ($y \neq 0$) люминесценцию d -оболочки можно наблюдать и при малых значениях x , увеличив ширину запрещенной зоны подбором концентрации магния).

Яркая полоса люминесценции с максимумом $E_{max} \simeq 2.0$ мэВ, наблюдаемая во всех соединениях типа $A_{1-x}^{II}Mn_x^{VI}$, представляет собой многофонную полосу, дополнительно уширенную флуктуациями кристаллического поля [9]. Причиной этих флуктуаций являются случайное замещение катионных узлов атомами марганца (а в четверных растворах — и магния), а также структурные нарушения кристаллической решетки. Влияние кристаллического поля на энергии возбужденных уровней ионов Mn^{2+} наглядно можно проиллюстрировать с помощью диаграммы Танабе-Сугано [10] (рис. 4). (Расщепление и сдвиг основного состояния 6A_1 чрезвычайно малы и в оптических спектрах обычно не проявляются). Величина кристаллического поля Dq , определяемая окружением ионов Mn^{2+} , дает сдвиг уровня и, следовательно, положение линии люминесценции. (Следует еще учесть, что в соответствии с принципом Франка-Кондона происходит стоков сдвиг линии примерно на 250 мэВ). Таким образом, средняя величина кристаллического поля задает положение линии люминесценции, а флуктуации этого поля и колебания кристаллической решетки (модулирующие поле) определяют ширину линии.

Наблюдаемую нами в $CdMgMnTe$ полосу излучения в оранжево-красной области спектра (рис. 1) мы связываем с оптическими переходами в d -оболочке марганца. Изменение положения линии в образцах с разным содержанием Mg и Mn можно объяснить, предположив, что величина кристаллического поля зависит от состава ТРП. Это предположение подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований, проведенных в работе [5], где, в частности, был обнаружен концентрационный фазовый переход с образованием гексагональной структуры.

Величина кристаллического поля и его пространственные флуктуации могут также зависеть от условий роста кристалла, в частности от наличия дефектов в решетке. При этом ионы Mn^{2+} оказываются в возмущенном кристаллическом поле, что может привести к уширению, сдвигу и даже появлению структуры полосы люминесценции. Именно сильные нарушения кристаллической решетки, на наш взгляд, являются причиной появления структуры в спектре (рис. 2). Уменьшение интенсивности люминесценции в этих образцах объясняется ростом концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Возможна и другая причина по-

явления структуры или новых линий в спектре люминесценции. Часть ионов Mn^{2+} во время роста кристалла попадает в междоузлия и испытывает действие кристаллического поля, отличного от его значения в регулярных катионных узлах [11]. Однако наблюдаемые при этом сдвиги слишком велики [11], чтобы объяснить наши результаты.

При увеличении температуры наряду с уширением линии люминесценции (рис. 1, кривая 2) происходит ее тушение. В тройных твердых растворах ПМП температурное тушение наблюдалось в ряде работ (см., например, [10]). Оно приписано увеличению вероятности переноса энергии электронного возбуждения от иона Mn^{2+} к другим центрам рекомбинации с ростом температуры. Перенос энергии может, в частности, осуществляться и к другим ионам Mn^{2+} , оказавшимся в катионных узлах с нарушенным окружением или в междоузлиях. Температурное тушение в образцах с яркой люминесценцией (рис. 1) объясняется полностью ростом вероятности переноса энергии возбуждения от ионов Mn^{2+} к центрам безызлучательной рекомбинации. В то же время в образцах с малым квантовым выходом (рис. 2) рост температуры, по-видимому, приводит к увеличению вероятности переноса энергии возбуждения между ионами Mn^{2+} , находящимися в кристалле с различным окружением. Этот механизм объясняет перекачку интенсивности между компонентами структуры полосы люминесценции при увеличении температуры от 2 до 77 К (рис. 2).

Наконец, кратко остановимся на температурном сдвиге линии люминесценции. Эта проблема подробно рассматривалась в работе [12], где показано, что спиновые флуктуации, индуцированные обменным взаимодействием ионов марганца с зонными носителями, являются причиной сдвига линии люминесценции в кристаллах $CdMnTe$ и $ZnMnTe$. Обнаруженные нами температурные сдвиги полосы ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ количественно согласуются с данными работы [12] для $CdMnTe$.

2) Резонансное рассеяние. При значительной разнице масс катионов в тройных твердых растворах спектры фононного комбинаци-

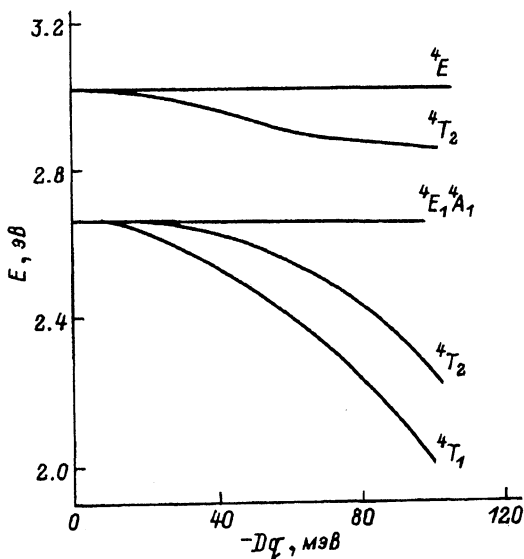


Рис. 4. Зависимость энергий низших возбужденных состояний $3d^5$ -оболочки иона Mn^{2+} от параметра кристаллического поля Dq симметрии T^d [10].

онного рассеяния обнаруживают «двухмодовое» поведение [13]. Колебательный спектр четверных твердых растворов еще сложнее, однако, как показано в работе [14], для системы CdZnMnTe в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются три продольных и три поперечных оптических фонона, частоты которых меняются в зависимости от состава. Наблюдаемые нами линии (рис. 3, а, б) мы приписываем процессу резонансного рассеяния света на продольных оптических фононах.

Действительно, известно, что в рассеянии света вблизи экситонного резонанса в полярных полупроводниках преимущественный вклад вносят продольные оптические фононы [15]. Энергии фононов, определенные нами из спектров РКР, составили (мэВ): $h\nu_1 = 20.3 \pm 0.3$, $h\nu_2 = 25.9 \pm 0.3$, $h\nu_3 = 33.9 \pm 0.3$. Соответствующие энергии для бинарных кристаллов $h\nu_1(\text{CdTe}) = 20.1$ и $h\nu_2(\text{MnTe}) = 26.8$ мэВ [14] несколько отличаются от измеренных нами величин. Это отличие, по-видимому, связано с зависимостью энергий фононов от состава ТРП. Энергия продольного оптического фонона в кристалле MgTe неизвестна, однако можно полагать, что она близка к энергии $h\nu_3$.

Проведенные исследования показывают, что традиционные методы фотолюминесценции и резонансного комбинационного рассеяния позволяют получить довольно большой объем информации об энергетическом и фононном спектрах ТРП CdMgMnTe. Показано, что оптические переходы внутри *d*-оболочки марганца чувствительны к локальным нарушениям кристаллической решетки. Полученные результаты качественно объясняются на основе существующих моделей.

Авторы выражают глубокую признательность Б.П.Захарчене за поддержку и В.Д.Прочухану за большой вклад в получении кристаллов.

Список литературы

- [1] Semiconductor and Semimetals. V, 25 / Ed. K.Furdyna and J.Kossut. Academic Press, 1988.
- [2] Samarth N., Furdyna J.K. // Proceedings of the IEEE. 1990. V. 78. N 6. P. 990–1003.
- [3] Electroluminescence. Proc. in Physics. V. 38. / Ed. S.Shionoya and H.Kobayashi. Springer, Berlin, 1989.
- [4] Bicknell R.N., Yanka R.W., Giles-Taylor N.C., Blanks D.U., Buckland E.L., Schetzina J.F. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 92.
- [5] Аверкиева Г.К., Бойко М.Е., Константинова Н.Н., Попова Т.Б., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2284–2286.
- [6] Yamamoto R., Itoh K. // Jap. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. N 3. P. 341–347; Ахоян А.П., Витриховский Н.И., Горягдыев Г., Городецкий И.Я., Корсунская Н.Е., Нурыгдыев О. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 9. С. 1412–1416.
- [7] Golnic A., Ginter J., Gaj J.A. // J. Phys. C. 1983. V. 16. P. 6073–6084.
- [8] Lee Y.R., Ramdas A.K., Aggarwal R.L. // Phys. Rev. B. 1985. V. 38. N 15. P. 10600–10610.
- [9] Muller E., Gebhardt W., Gerhardt V. // Phys. Status Solidi (b). 1982. V. 113. P. 209–218.
- [10] Goede O., Heimbrodt W. // Phys. Status Solidi (b). 1988. V. 146. N 11. P. 1–62.
- [11] Benecke C., Busse W., Gumlich H.-E. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 101. P. 931–935.
- [12] Muller E., Gebhardt W. // Phys. Status Solidi (b). 1986. V. 137. P. 259–267.
- [13] Venugopalan S., Petrou A., Galazka R.R., Ramdas A.K., Rodriguez S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 4. P. 2681–2696.
- [14] Eunsoo Oh., Alonso R.G., Miotkowski I., Ramdas A.K. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 19. P. 10934–10941.
- [15] Пермогоров С.А. // Сб. «Экситоны». М.: Наука, 1985. 616 с.