

Действие магнитного поля на перенос энергии зонных состояний в $3d$ -оболочку Mn^{2+} в матрице $CdMgTe$ с ультратонкими слоями $CdMnTe$

© В.Ф. Агемян, P.O. Holtz*, G. Karczewski**, E.C. Moskalenko***, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

* IFM Material Physics, Linköping University,
Linköping, Sweden

** Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
Warsaw, Poland

*** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avf@VA4678.spb.edu

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2009 г.)

Рассмотрено влияние внешних полей на два канала излучательной рекомбинации — межзонный и внутрицентровый — в разбавленных магнитных полупроводниках группы II–VI и наноструктурах на их основе. В магнитном поле до 6 Т исследована внутрицентровая $3d$ -люминесценция ионов марганца в матрицах $CdMgTe$, содержащих периодические включения узкозонных слоев $CdMnTe$ с толщинами 0.5, 1.5 и 3.0 монослоя. Показано, что в магнитном поле люминесценция ионов марганца ослабляется вследствие уменьшения скорости спин-зависимого переноса возбуждения от зонных состояний в $3d$ -оболочку марганца. Наиболее сильное подавление $3d$ -люминесценции наблюдается в матрице с толщиной $CdMnTe$ 3.0 монослоя. Это свидетельствует о том, что основным фактором является величина внутреннего поля около слоев $CdMnTe$ определяющая магнитное расщепление и поляризацию спинов зонных состояний.

Работа поддержана грантом „Развитие научного потенциала высшей школы“ № 2.1.1.1812 Минобразования РФ.

1. Введение

Оптические свойства кристаллов группы II–VI, активированных элементами группы железа, изучаются давно, поскольку эти вещества являются известными люминофорами, а в последнее время применяются и в лазерной технике. В кристаллах II–VI, содержащих марганец, при прохождении через них тока наблюдается свечение, которое возникает вследствие возбуждения $3d$ -оболочки марганца горячими электронами, инжектированными в кристалл. Перенос энергии от зонных состояний в $3d$ -оболочку Mn^{2+} является эффективным каналом релаксации возбуждения электронной системы разбавленных магнитных полупроводников (РМП) на основе группы II–VI. Влияние резонанса между зонными и внутрицентровыми $3d$ -состояниями на эффективность диполь-дипольного переноса энергии рассмотрена в работе [1]. В последние годы $sp-d$ -перенос энергии исследовался в объемных РМП и в целом ряде наноструктур, элементами которых являются РМП.

В настоящей работе рассмотрены возможные причины влияния внешних факторов на $sp-d$ -перенос энергии в кристаллических системах, содержащих РМП, и исследовано воздействие магнитного поля на скорость переноса энергии в гетероструктуре II–VI, где основная

матрица немагнитна, а магнитные атомы в незаполненной $3d$ -оболочкой локализованы в периодически расположенных ультратонких слоях.

2. Экспериментальные детали

Исследование переноса энергии в магнитном поле проводилось на серии образцов $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te/Cd_{1-y}Mn_yTe$ с узкозонными слоями $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$, которые разделены барьерами толщиной 50 монослоев (МС). Номинальная толщина ультратонких слоев $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$ равна 0.5, 1.5 и 3.0 МС (образцы № 1–3 соответственно). На подложке $\langle 100 \rangle$ GaAs методом МПЭ без прерывания роста на интерфейсах выращивались буферные слои $CdTe$ ($4 \mu m$) и $Cd_{1-y}Mg_yTe$ ($1.4 \mu m$), сверхрешетка $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te/Cd_{1-y}Mg_yTe$ и защитный слой $Cd_{1-y}Mg_yTe$ (50 nm). Число периодов в сверхрешетках равно 60 (№ 1), 40 (№ 2) и 20 (№ 3). Величина y варьируется от образца к образцу в пределах $0.42 < y < 0.46$, ее точное значение определялось по положению экситонного пика в спектрах отражения и спектрах возбуждения люминесценции барьеров (матрицы).

Влияние введения марганца в кристаллы группы II–VI на кинетику люминесценции исследовалось в структурах с квантовыми ямами (КЯ)

$CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ и $ZnTe/Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$, $Zn_{0.93}Mg_{0.07}Te/Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$ (ширина КЯ составляет 7 МС).

3. Оптическое исследование $sp-d$ -переноса энергии в $CdMnTe/CdMgTe$

3.1. Влияние внешних воздействий на $sp-d$ -перенос. Миграция энергии из зон на ионы марганца возможна при выполнении определенных условий относительно энергии и магнитного момента взаимодействующих уровней. Перенос может происходить через образование экситона или с участием электрона и дырки, не связанных кулоновским взаимодействием. Интеркомбинационный внутрицентровый переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ в первое возбужденное состояние иона марганца уменьшает момент $3d$ -оболочки на единицу, и сохранение общего момента системы должно обеспечиваться соответствующим изменением магнитного момента зонных электронов и дырок. Зависимость энергии перехода $A_1^6 \rightarrow {}^4T_1$ от величины внутрикристаллического поля (а также от температуры и внешних полей) слаба. В различных кристаллах группы II–VI порог E_t внутрицентрового возбуждения иона Mn^{2+} варьируется в пределах 2.1–2.2 эВ. Таким образом, в широкозонных кристаллах передача энергии от зонных состояний в $3d$ -оболочку происходит при любых концентрациях марганца, но в подробно изученном объемном кристалле $Cd_{1-x}Mn_xTe$ передача возможна при $x > 0.4$. Для квантовых ям это значение понижается вследствие квантово-размерного сдвига экситонного уровня.

В РМП группы II–VI, содержащих марганец, E_t и край межзонного перехода $E_g(x)$ смещаются друг относительно друга при изменении температуры и приложении внешних полей. Это может изменить эффективность переноса энергии и, следовательно, относительные интенсивности полос излучения экситона и внутрицентральной люминесценции (ВЛ) Mn^{2+} . При всестороннем сжатии $E_g(x)$ растет, а пороговая энергия E_t слабо понижается, так что при достаточно сильном сжатии наблюдается возгорание ВЛ в кристаллах со значениями x , намного меньшими 0.4 [2].

Наиболее информативными для изучения влияния внешних воздействий на скорость переноса энергии являются спектры люминесценции, однако используются и другие методики, например исследование зависимости фотопроводимости РМП от напряженности магнитного поля H [3].

Обсудим возможные причины перераспределения излучения в магнитном поле, если $E_t < E_g$ при $H = 0$. Экситонное излучение идет в основном с нижней компоненты магнитного расщепления экситонного уровня. Длинноволновый сдвиг этой компоненты в РМП при низких температурах велик вследствие гигантского эффекта Зеемана. Поскольку E_t слабо зависит от H ,

нижняя компонента экситона при некотором $H = H_0$ пересекает порог возбуждения Mn^{2+} . При дальнейшем росте H наблюдаются резкое гашение ВЛ Mn^{2+} и усиление экситонного излучения в узком интервале напряженности поля [4]. Величина H_0 определяется в основном значениями $E_g(x) - E_t$ и x .

В том случае, когда E_g намного превышает E_t , пересечение не достигается, и этот механизм не актуален. Тем не менее в квантовых дисках, квантовых точках и КЯ систем $ZnCdMnSe/ZnS$, $CdMnSe/ZnSe$ и $ZnMnTe/ZnMgTe$, $CdSe/ZnMnSe$, где разница между E_g и E_t велика, наблюдается усиление люминесценции экситона и ослабление ВЛ Mn^{2+} в магнитное поле [5–10]. Причиной этого является замедление переноса возбуждения вследствие магнитного расщепления электронных уровней. Расщепление приводит к спиновой поляризации (магнитное вымораживание), вследствие чего верхние компоненты зеемановского расщепления зон и уровней $3d$ -оболочки перестают участвовать в $sp-d$ -переносе.

Рассмотрим подробнее воздействие магнитного поля на зонные состояния и уровни $3d$ -оболочки марганца. При оптимальном выборе концентрации марганца расщепление зонных состояний РМП в поле $H = 0.1$ Т составляет единицы миллиэлектрон-вольт, так, что при гелиевых температурах в кубических кристаллах группы II–VI должны заселяться только нижние уровни электронов $+1/2$ и дырок $-3/2$. В магнитном поле происходит также расщепление основного 6A_1 и возбужденного 4T_1 уровней иона марганца на 6 и 4 подуровней соответственно. Расстояние между этими подуровнями, согласно данным спин-флип-рамановского рассеяния [11] и ЭПР [12], составляет при $H = 1$ Т около 0.1 меВ. Перенос энергии с аннигиляцией экситона и возбуждением $3d$ -оболочки Mn^{2+} требует сохранения суммарного момента всей системы. Как указывалось выше, зонные электроны и дырки при $T = 5$ К должны быть полностью поляризованы уже в слабом поле. Что касается термов 6A_1 и 4T_1 , то вымораживание электронов на их нижние подуровни в типичном для магнитооптических экспериментов интервале полей и температур происходит постепенно (при $H = 6$ и $T = 5$ К расстояние между подуровнями термина 6A_1 составляет около $2k_B T$). Опустошение определенных спиновых состояний экситонов и ионов Mn^{2+} , между которыми перенос энергии разрешен правилами отбора по магнитному моменту, уменьшает скорость переноса. Аналогичный вывод следует из рассмотрения спин-зависимого процесса типа Оже, который не требует привлечения экситонного механизма. В этом процессе после фотовозбуждения электронно-дырочной пары дырка переходит на основной уровень иона марганца 6A_1 , а электрон — на возбужденный уровень 4T_1 . При возбуждении $3d$ -оболочки ее спиновый момент уменьшается на единицу, так что сохранение общего момента системы должно обеспечиваться аннигиляцией зонных пар $e(1/2) - h(-3/2)$ или $e(-1/2) - h(-1/2)$.

3.2. Время жизни фотовозбужденных носителей в РМП. Актуален вопрос о том, успевают ли электроны и дырки достичь равновесного распределения по магнитным подуровням, поскольку перенос возбуждения в $3d$ -оболочку уменьшает время жизни зонных состояний. Наши измерения субпикосекундной кинетики экситонной люминесценции при $T = 2$ К показали, что введение марганца в КЯ CdTe и ZnTe существенно уменьшает интенсивность и время затухания экситонной люминесценции. Измерения проводились при слабом оптическом возбуждении, когда не достигается насыщение долгоживущего возбужденного состояния 4T_1 иона марганца. Характеристическое время затухания экситонной люминесценции τ в немагнитных КЯ ZnTe составляет несколько сотен пикосекунд, но в КЯ $\text{Zn}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{Te}$ τ уменьшается до десятков пикосекунд (структуры $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$ и $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te}/\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$). Аналогичные результаты получены на структурах $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Te}/\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$: в КЯ CdTe время τ составляет сотни пикосекунд, при $x = 0.3$ оно уменьшается до 50 ps (рис. 1). Следует принять во внимание, что одной из причин уменьшения времени жизни свободных экситонов в твердых растворах является их локализация на случайных потенциалах (на рис. 1 локализованным экситонам соответствует медленная компонента затухания люминесценции). Сравнение кинетики люминесценции экситонов в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ показывает, что в первом случае введение новой катионной компоненты влияет на τ гораздо сильнее. Таким образом, в РМП время жизни зонных состояний определяется скоростью $sp-d$ -переноса.

В работе [13] показано, что в экситонной люминесценции КЯ $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te}$ в магнитном поле проявляются

переходы с участием магнитных подуровней гигантского зеемановского расщепления экситонов, которые при термодинамическом равновесии должны быть пустыми. Это подтверждает, что перенос возбуждения в $3d$ -оболочку происходит настолько быстро, что равновесное распределение электронов и дырок по магнитным подуровням зон в РМП не достигается. Уменьшение спиновой поляризации зонных состояний обладает воздействием поля на относительные интенсивности экситонной в $3d$ -люминесценции. На малые времена жизни фотоносителей в РМП указывает также их слабая фоточувствительность по сравнению с немагнитными бинарными кристаллами и твердыми растворами группы II–VI.

Рост температуры и увеличение уровня оптического возбуждения ослабляют воздействие поля H на $s-pd$ -перенос вследствие заселения верхних зеемановских подуровней зон и $3d$ -оболочки. Подчеркнем, что для РМП нагревание означает не только увеличение $k_B T$, но и уменьшение зеемановского расщепления зонных состояний вследствие ослабления внутреннего поля.

3.3. $3d$ -люминесценция матрицы CdMgTe со слоями CdMnTe в магнитном поле. В немагнитных кристаллах группы II–VI зеемановское расщепление зонных состояний при $H = 6$ Т и $T = 5$ К составляет 0.5–1 meV; в объемных РМП при концентрации марганца около 10% расщепление на два порядка больше.

В исследованных нами образцах № 1–3 экситоны локализуются в узкозонных магнитных слоях $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Te}$, разделенных толстыми немагнитными барьерами. Диаметр экситона составляет около 30 МС, т.е. объем, занятый экситоном, включает один магнитный слой толщиной от 0.5 до 3.0 МС, в котором находится максимум волновой функции экситона. В таком случае число некомпенсированных магнитных моментов в объеме экситона лишь на порядок меньше, чем в объемном РМП с той же концентрацией некомпенсированных магнитных моментов. Можно сделать вывод, что спиновое расщепление экситонных состояний в образцах № 1–3 по крайней мере в несколько раз больше, чем в немагнитном кристалле группы II–VI.

Эксперимент показал, что интегральная интенсивность ВЛ Mn^{2+} уменьшается с ростом магнитного поля (рис. 2 и 3), причем наиболее сильное тушение наблюдается в образце № 3. В работе [3] теоретически показано, что поле максимально уменьшает скорость спин-зависимого переноса энергии на одиночные ионы марганца; для антиферромагнитных марганцевых пар и кластеров большего размера эффект поля слабее в 2 и более раз. С этой точки зрения максимальное ослабление полосы ВЛ Mn^{2+} ожидается для однослойного образца № 1, где относительная концентрация ионов Mn^{2+} , не имеющих ближайших соседей, максимальна. Результат эксперимента свидетельствует об обратном, так что этот фактор в нашем случае не является главным.

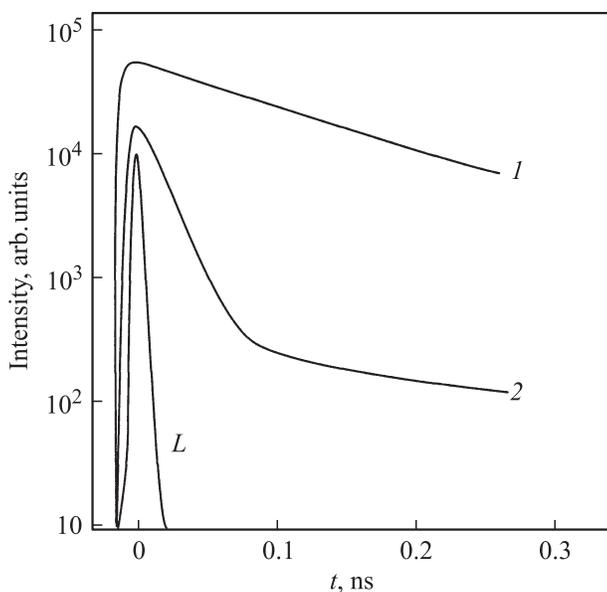


Рис. 1. Кинетика экситонной люминесценции в квантовых ямах CdTe (1) и $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ (2) шириной 4 nm при температуре 4 К. L — возбуждающий лазерный импульс.

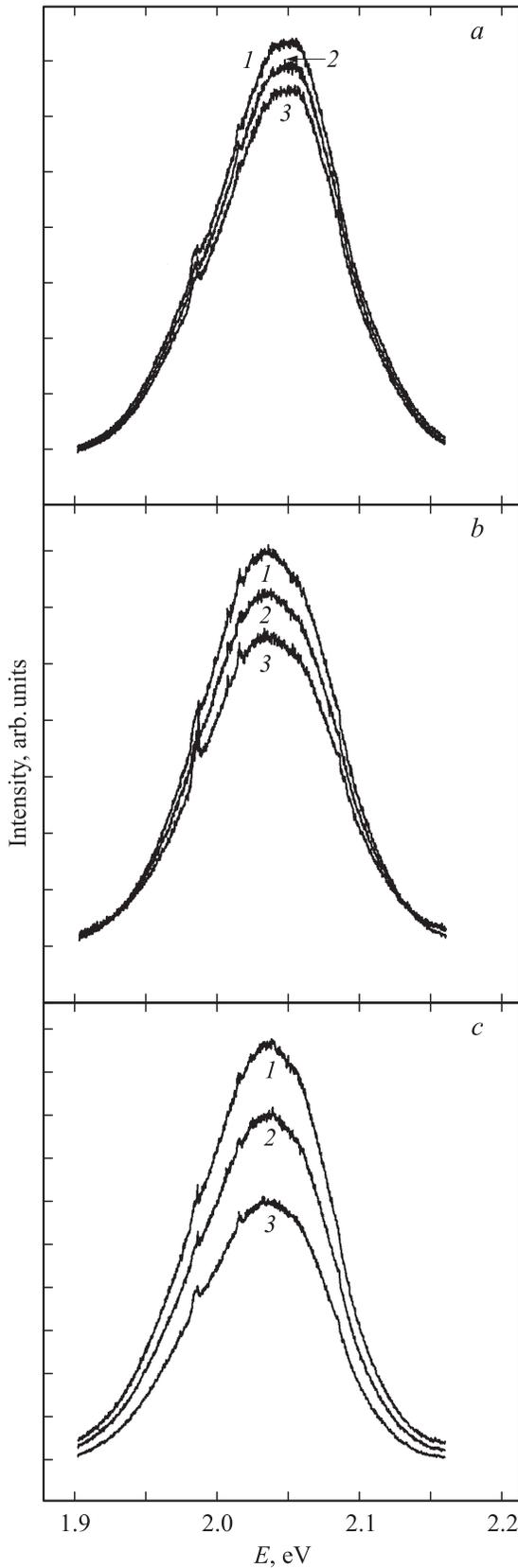


Рис. 2. Полосы внутрицентрового излучения ионов Mn²⁺ в образцах № 1 (a), 2 (b) и 3 (c) в магнитном поле с напряженностью 0 (1), 2 (2) и 5 Т (3) при температуре 5 К.

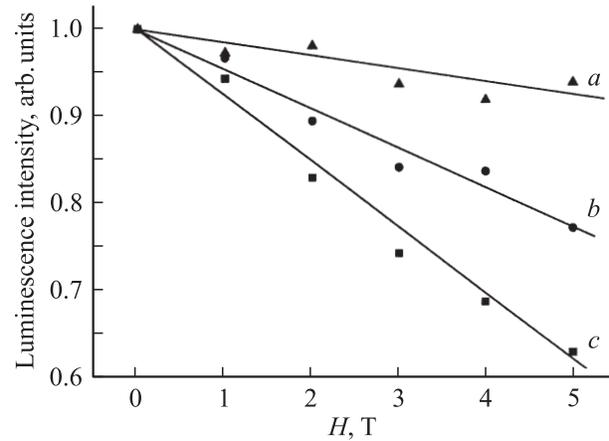


Рис. 3. Зависимость интенсивности полос внутрицентрового излучения ионов Mn²⁺ в образцах № 1 (a), 2 (a) и 3 (c) от напряженности H внешнего магнитного поля при температуре 5 К (интенсивности нормированы на интенсивность при $H = 0$).

Можно сделать вывод, что скорость переноса энергии в основном определяется величиной внутреннего магнитного поля, создаваемого слоями Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te (мощностью магнитных слоев). Следует подчеркнуть, что в исследованном типе гетероструктур внутреннее поле неоднородно, оно значительно увеличивает расщепление зонных состояний вблизи магнитных слоев, где локализуется зонное возбуждение. Благодаря этому спиновая поляризация фотоносителей возрастает, и соответственно уменьшается скорость переноса энергии в 3d-оболочку ионов Mn²⁺.

Список литературы

- [1] F. Leinen. Phys. Rev. B **55**, 6975 (1997).
- [2] В.Ф. Агекян, Фан Зунг. ФТТ **30**, 3150 (1988).
- [3] M. Nawrocki, Yu.G. Rubo, J.P. Lascaray, D. Coquillat. Phys. Rev. B **52**, R 2241 (1995).
- [4] В.Ф. Агекян, Фан Зунг. ФТТ **30**, 3444 (1988).
- [5] M. Godlewski, V.Yu. Ivanov, A. Khachapuridze, S. Yatsunenko. Phys. Status Solidi B **229**, 533 (2002).
- [6] H. Falk, W. Heimbrodt, P.J. Klar, J. Hubner, M. Oestreich, W.W. Ruhle. Phys. Status Solidi B **229**, 781 (2002).
- [7] K. Shibata, E. Nakayama, I. Souma, A. Murayama, Y. Oka. Phys. Status Solidi B **229**, 473 (2002).
- [8] S. Lee, M. Dobrovolska, J.K. Furdyna. Phys. Rev. B **72**, 075 320 (2005).
- [9] С.В. Зайцев, Г. Шомиг, А. Форхел, Г. Бахер. Письма в ЖЭТФ **85**, 402 (2007).
- [10] В.Ф. Агекян, I. Akai, В.В. Васильев, Т. Karasawa, G. Karzcewski, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. ФТТ **49**, 1117 (2007).
- [11] J. Stühler, G. Schaack, M. Dahl, A. Waag, G. Landwehr, K.V. Kavokin, I.A. Merkulov. J. Cryst. Growth **159**, 1001 (1996).
- [12] J. Lambe, C. Kikuchi. Phys. Rev. **119**, 1256 (1960).
- [13] В.Н. Кац, В.П. Кочерешко, В.Ф. Агекян, L. Besombes, G. Karzcewski. ФТТ **50**, 741 (1008).