

03,12

Оптическое исследование вертикальной диффузии марганца в планарных структурах на основе CdTe и Cd_{1-x}Mg_xTe с ультратонкими слоями MnTe

© В.Ф. Агемян¹, Н.А. Грунина¹, А.Ю. Серов¹, Н.Г. Философов¹, G. Karczewski²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

E-mail: vfag@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Исследованы спектры излучения структур на основе CdTe и Cd_{1-x}Mg_xTe, содержащих периодически расположенные слои MnTe с номинальной толщиной в один монослой. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции ионов марганца и экситонов, а также зависимости спектров от температуры и напряженности магнитного поля использованы для установления реального распределения ионов марганца. Полная ширина на полувысоте контура, описывающего изменение концентрации марганца в направлении роста структур, оценена как 7–8 монослоев.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 11.37.646.2013.

1. Введение

Исследование диффузии атомов в планарных наноструктурах в направлении их роста является актуальной задачей, поскольку оно позволяет установить соотношение между номинальным и реализованным в процессе роста и послеростовой обработки строением структуры. В течение последних двух десятилетий активно изучаются 2D-структуры на основе разбавленных магнитных полупроводников (РМП) — твердых растворов (ТР) группы II–VI с частичным замещением катионных позиций элементом группы железа. Как правило, таким элементом является марганец, атом которого имеет самый большой магнитный момент 5/2. В отличие от большинства элементов группы железа марганец хорошо встраивается в решетку многих кристаллов группы II–VI, что позволяет вырастить РМП высокого качества в широком диапазоне концентрации магнитной компоненты.

Ионы Mn²⁺ используются как маркеры для изучения диффузии ионов Cd²⁺ в наноструктурах на основе теллуридов кадмия. Выбор продиктован тем, что подвижности этих ионов в соединениях типа CdTe, CdMgTe и CdZnTe имеют близкие значения в широком интервале температур. Профили концентрации марганца определяются методами просвечивающей электронной микроскопии, микрорентгеновского анализа и микромасс-спектрометрии в образце со встроенными дельта-слоями марганца, срезанном под малым углом к поверхности [1–3]. Эти эксперименты показывают, что контур, описывающий реальное распределение концентрации марганца в направлении роста структуры, близок к гауссовскому.

Целью настоящей работы является получение оптическими методами информации о реальных профилях

концентрации марганца в наноструктурах на основе теллуридов группы II–VI, содержащих слои MnTe с номинальной толщиной 1 монослой (ML). Для этого были проведены исследования интенсивности внутрицентральной люминесценции (ВЛ) Mn²⁺ и ее температурной зависимости; спектров возбуждения (СВ) ВЛ Mn²⁺ и экситонной люминесценции; энергетического сдвига полос экситонной люминесценции во внешнем магнитном поле.

2. Экспериментальные детали

В работе изучены следующие объекты (рис. 1, *a–c*):

Матрица Cd_{1-x}Mg_xTe с периодически расположенными слоями MnTe, имеющими номинальную толщину 1 ML, с расстоянием *w* между слоями, равными 32, 16, 8 и 4 ML (образцы № 1–4 соответственно). Число периодов в каждом образце равно 30, защитный слой Cd_{1-x}Mg_xTe имеет толщину 0.4 μm, *x* ≈ 0.4.

Структура с тремя квантовыми ямами (КЯ) QW-1, QW-2 и QW-3 CdTe, имеющими толщину 14, 28 и 42 ML. В КЯ встроены слои MnTe с номинальной толщиной 1 ML, расстояние между слоями составляет 6 ML (образец № 5).

Структура с тремя КЯ QW-1, QW-2 и QW-3 Cd_{0.83}Mn_{0.17}Te с теми же толщинами (рис. 1, *b*) (образец № 6). КЯ в образцах № 5 и 6 разделены барьерами Cd_{0.6}Mg_{0.4}Te толщиной 50 ML.

Образцы № 1–6 выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs (100). Слои MnTe формировались при температурах источника атомов марганца 880–900°C и температурах подложки 380–400°C.

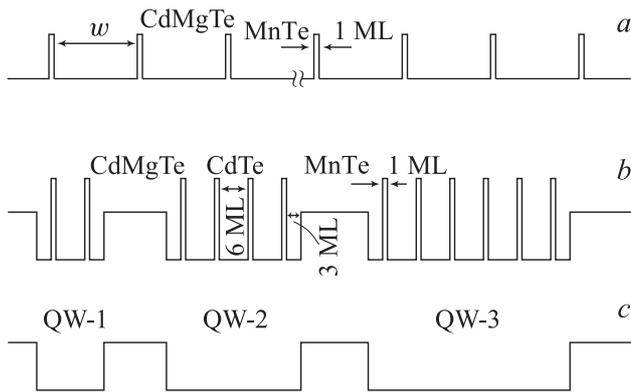


Рис. 1. Схемы энергетических профилей образцов № 1–6. *a* — матрицы $\text{Cd}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Te}$ со встроенными слоями MnTe с номинальной толщиной 1 ML. Расстояние w между слоями MnTe равно 32, 16, 8 и 4 ML (образцы № 1–4). Число периодов в каждом образце равно 30. *b* — структура с тремя квантовыми ямами QW-1, QW-2, QW-3 CdTe с толщиной 14, 28 и 42 ML, содержащими слои MnTe с номинальной толщиной 1 ML (образец № 5). Квантовые ямы разделены барьерами $\text{Cd}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Te}$ толщиной 50 ML. *c* — структура с тремя квантовыми ямами QW-1, QW-2, QW-3 $\text{Cd}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{Te}$ толщиной 14, 28 и 42 ML (образец № 6). Квантовые ямы разделены барьерами $\text{Cd}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Te}$ толщиной 50 ML.

Для регистрации спектров люминесценции применялся двойной монохроматор МДР-206-2 фирмы „ЛОМО Фотоника“. Люминесценция возбуждалась непрерывным лазером с энергией фотонов 2.61 eV (надбарьерное возбуждение). Известно, что при плотности мощности оптического возбуждения, превышающей 1 W/cm^2 , начинается насыщение ВЛ Mn^{2+} [4]. По этой причине спектры ВЛ Mn^{2+} измерялись при плотностях мощности возбуждения около 300 mW/cm^2 .

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Внутрицентровая люминесценция Mn^{2+} . В ТР типа CdMnTe переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ из основного состояния $3d$ -оболочки двухвалентного иона марганца в первое возбужденное состояние 4T_1 имеет энергию около 2.1 eV, которая слабо зависит от относительной концентрации катионных компонент ТР. Энергия экситонного уровня в матрице $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ с $x \approx 0.4$ превышает порог возбуждения иона марганца, вследствие чего спектр образцов № 1–4 состоит из двух полос — люминесценции экситона и ВЛ Mn^{2+} (рис. 2). Несовпадение энергий максимума экситонной полосы в образцах № 1–4 связано с тем, что концентрация магния несколько изменяется от образца к образцу.

Перейдем к сравнению интенсивности ВЛ Mn^{2+} в образцах № 1–4. Спектральные и кинетические свойства ВЛ Mn^{2+} хорошо изучены в объемных кристаллах РМП группы II–VI, в частности, в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$,

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [5–8] и в наноструктурах на их основе [9,10], а также в фотонных кристаллах, содержащих РМП [11]. Установлено, что миграция возбуждения по ионам Mn^{2+} способствует безызлучательной диссипации энергии на дефектах, при этом падает интенсивность ВЛ Mn^{2+} и уменьшается характерное время ее затухания. Эффективность миграции внутрицентрового возбуждения сильно зависит от концентрации марганца. Перенос возбуждения по $3d$ -оболочкам магнитных ионов в решетке типа цинковой обманки (ЗВ) возможен только для ионов, являющимися ближайшими соседями. В тонком слое MnTe миграция возбуждения ограничена ее квазидвумерным характером, благодаря чему ВЛ Mn^{2+} имеет значительный квантовый выход при условии, что слои MnTe не перекрываются. Уже отмечалось, что реальный профиль распределения концентрации марганца в направлении роста структуры для номинального дельта-слоя описывается гауссовским контуром [1–3]. При достаточно малых величинах w эти контуры перекрываются и миграция внутрицентрового возбуждения $3d$ -оболочки становится трехмерной.

Спектры возбуждения ВЛ Mn^{2+} (рис. 3) свидетельствуют о том, что основным каналом перехода иона марганца в состояние 4T_1 является перенос энергии зонных состояний. Этот перенос осуществляется через экситонный механизм, и его эффективность зависит от степени перекрытия волновых функций экситона и $3d$ -оболочек Mn^{2+} . Перекрытие усиливается при уменьшении расстояния w между слоями MnTe , т.е. от образца № 1 к образцу № 4. Двумя другими факторами, которые влияют на интенсивность ВЛ Mn^{2+} , являются число ионов марганца, попадающих в область оптического возбуждения, и концентрационное тушение. На рис. 2 видно, что интенсивность полосы ВЛ Mn^{2+} зависит от w немонотонно, наиболее сильная ВЛ Mn^{2+} наблюдается

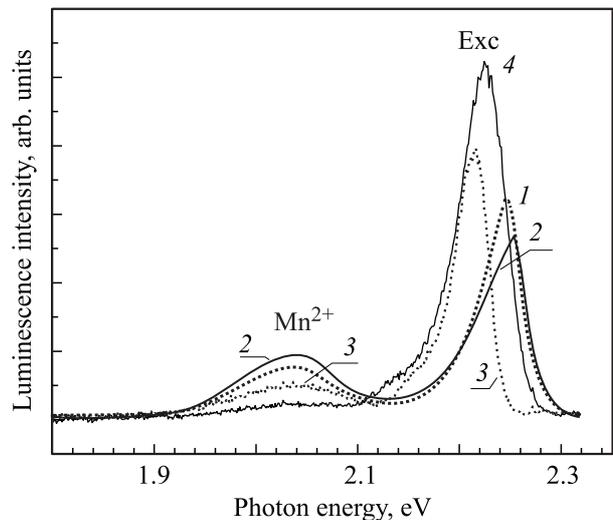


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов № 1–4, $T = 5 \text{ K}$. Exc — полоса люминесценции экситона, Mn^{2+} — полоса внутрицентровой люминесценции иона марганца.

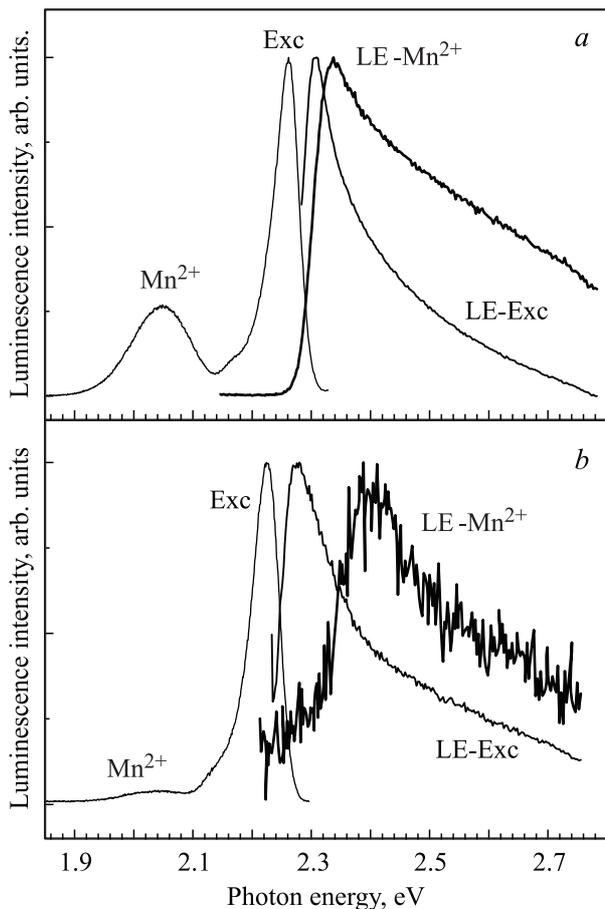


Рис. 3. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции для образцов № 2 (а) и 4 (b), $T = 5$ К. LE-Exc и LE-Mn²⁺ — спектры возбуждения, измеренные в максимумах полос излучения экситона Exc и иона марганца Mn²⁺.

в образце № 2, преимущество которого по сравнению с образцом № 1 определяется первыми двумя факторами. При дальнейшем уменьшении w решающим становится концентрационное тушение ВЛ Mn²⁺, инициированное миграцией внутрицентрового возбуждения в направлении роста структуры. По этой причине интенсивности в максимуме полосы ВЛ Mn²⁺ для образцов № 4 и 2 при $T = 5$ К отличаются в 5 раз.

3.2. Температурная зависимость внутрицентральной люминесценции Mn²⁺. Обратимся к температурной зависимости ВЛ Mn²⁺. Важным фактором, влияющим на эффективность миграции возбуждения по ионам Mn²⁺, является неоднородное уширение электронных уровней, в том числе актуального в нашем случае возбужденного уровня иона марганца ⁴T₁. Отдельный акт переноса возбуждения происходит, как правило, с понижением или с повышением энергии. При низкой температуре перенос возбуждения может происходить либо резонансно, либо с понижением энергии (испускание акустических фононов). С ростом температуры становится возможным перенос внутрицентрового возбуждения с повышением энергии.

В образце № 1 интегральная интенсивность полосы ВЛ Mn²⁺ в температурном интервале 5–70 К уменьшается в 8 раз, в то время как в образце № 4 она уменьшается лишь в 2 раза. Это различие обусловлено тем, что при сильном перекрытии контуров распределения концентрации марганца миграция внутрицентрового возбуждения во всех направлениях эффективна уже при низкой температуре. В случае слабого перекрытия контуров миграция возбуждения в направлении роста структуры при увеличении температуры значительно усиливается вследствие ее термической активации, что приводит к тушению ВЛ Mn²⁺.

В РМП Cd_{1-x}Mn_xTe внутрицентровые переходы в ионе Mn²⁺ можно наблюдать лишь при $x > 0.4$, по этой причине параметры ВЛ Mn²⁺ для малых значений x измерялись в широкозонных кристаллах группы II–VI и сверхрешетках на их основе. Исследование кинетики ВЛ Mn²⁺ в Zn_{1-x}Mn_xS при низких температурах показало, что время ее затухания начинает уменьшаться при $x > 0.02$ [12].

Миграция внутрицентрового возбуждения в направлении нормали к слоям MnTe должна заметно влиять на интенсивность ВЛ Mn²⁺ в образцах № 1–4, когда концентрация марганца в области перекрытия гауссовских контуров, характеризующих распределение концентрации, достигает нескольких процентов. Проведенные нами эксперименты позволяют оценить величину w , при котором начинается деградация ВЛ Mn²⁺, как 10–12 ML. Отсюда следует, что ширина на полувысоте (FWHM) гауссовских контуров распределения концентрации марганца равна 7–8 ML.

3.3. Спектры возбуждения внутрицентральной и экситонной люминесценции. Из рис. 3 видно, что максимум СВ ВЛ Mn²⁺ смещен в сторону высоких энергий относительно максимума СВ экситонной люминесценции. Причина состоит в том, что перенос энергии от зонных состояний в 3d-оболочку Mn²⁺ осуществляется через экситоны, находящиеся непосредственно в области, содержащей ионы марганца. Ширина запрещенной зоны в этой области больше, чем в защитном слое Cd_{0.6}Mg_{0.4}Te, поскольку часть катионных позиций кадмия замещается марганцем. В то же время основной вклад в излучение экситона дает защитный слой. Концентрация марганца растет от образца № 1 к образцу № 4, вследствие чего расстояние между максимумами СВ экситонной люминесценции и СВ ВЛ Mn²⁺ увеличивается.

3.4. Экситонная люминесценция в магнитном поле. Сравнение спектров люминесценции образцов № 5 и 6 (рис. 4) показывает, что экситонные уровни КЯ в образце № 5 расположены ниже по энергии и их неоднородное уширение значительно меньше. Из этого следует, что, несмотря на вертикальную диффузию ионов Mn²⁺, в образце № 5 сохраняются существенные периодические вариации концентрации марганца по толщине КЯ. В такой ситуации экситоны локализируются на потенциалах, соответствующих слоям КЯ

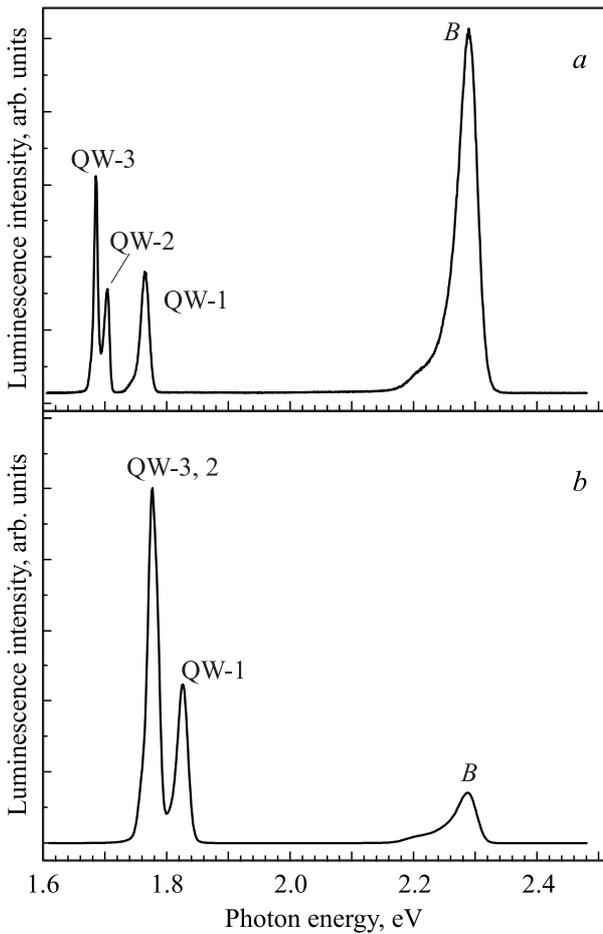


Рис. 4. Спектры экситонной люминесценции образцов № 5 (a) и 6 (b), QW- 1, QW-2, QW-3 — излучение КЯ, B — излучение барьера; $T = 5$ K.

с наиболее узкой запрещенной зоной TP $Cd_{1-x}Mn_xTe$, где значение x минимально и существенно отличается от усредненного по ширине КЯ значения $x = 0.14$. В этих слоях флуктуации потенциала слабее, чем в TP $Cd_{0.17}Mn_{0.83}Te$, формирующем КЯ образца № 6, благодаря чему неоднородное уширение экситонных резонансов в КЯ образца № 5 сравнительно невелико.

Полоса экситонной люминесценции в магнитном поле соответствует переходу между нижним магнитным подуровнем зоны проводимости и верхним магнитным подуровнем валентной зоны. С ростом поля магнитное расщепление увеличивается и полоса смещается в сторону низких энергий. Величина этого смещения, которая коррелирует с намагниченностью [13,14], определяется внутренним магнитным полем, зависящим от концентрации некомпенсированных моментов магнитных ионов. В случае неоднородного распределения магнитных ионов (образец № 5) магнитный сдвиг полосы экситонной люминесценции зависит от среднего значения внутреннего поля в КЯ, поскольку размер экситона намного превышает расстояние между встроенными слоями MnTe.

Из рис. 4 видно, что вследствие сильного неоднородного уширения полосы экситонного излучения КЯ QW-2 и QW-3 в образце № 6 не разрешаются. Однако в магнитном поле полоса экситона более широкой КЯ QW-3 смещается в сторону низких энергий с большей скоростью и в люминесценции наблюдаются три полосы излучения КЯ (рис. 5). Различие в магнитных сдвигах КЯ QW-1, QW-2 и QW-3 определяется степенью проникновения волновой функции экситона в немагнитный барьер $Cd_{0.6}Mg_{0.4}Te$.

Зависимости магнитных сдвигов полос экситонной люминесценции КЯ QW-3 образцов № 5 и 6 от напряженности поля, приложенного перпендикулярно плоскости КЯ, приведены на рис. 6 (для QW-1 и QW-2 эти зависимости аналогичны). Видно, что внутреннее поле в

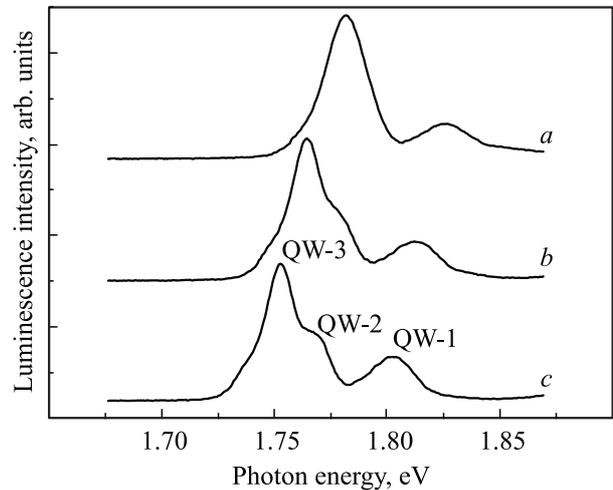


Рис. 5. Спектры люминесценции КЯ QW-1, QW-2 и QW-3 образца № 6 в магнитном поле с напряженностью 0 (a), 2 (b) и 3 (c) T; $T = 2$ K.

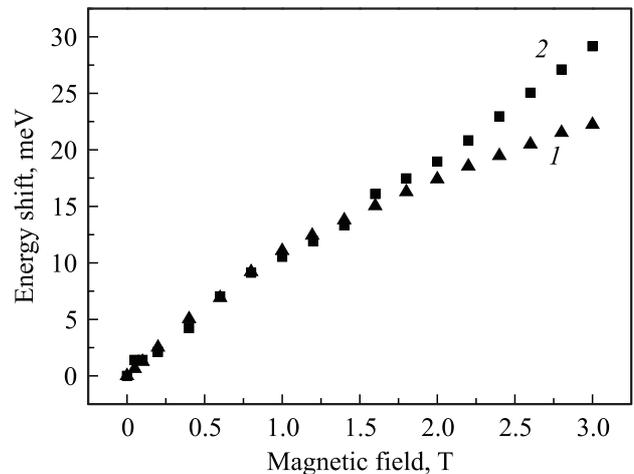


Рис. 6. Зависимость сдвига полосы экситонной люминесценции квантовых ям QW-3 толщиной 32 ML в образцах № 5 (1) и 6 (2) от напряженности внешнего магнитного поля H ; $T = 2$ K.

образце № 5 в отличие от образца № 6 заметно насыщается при напряженности поля $H > 1.5T$. Известно, что в объемных РМП со структурой цинковой обманки максимальное внутреннее поле соответствует $x = 0.14$. При значениях x , отличающихся от 0.14 как в большую, так и в меньшую стороны, внутреннее парамагнитное поле является более слабым и оно быстрее насыщается [13,14]. В случае равномерного распределения марганца по толщине КЯ в образце № 5 $x = 0.14$ и его внутреннее поле должно быть сильнее, чем поле образца № 6 с $x = 0.17$, однако эксперимент дает противоположный результат. Итак, магнитные сдвиги экситонных полос, как и структура спектров экситонной люминесценции в отсутствие внешнего поля, показывают, что вертикальная диффузия марганца в КЯ образца № 5 не столь сильна, чтобы усреднить его концентрацию до $x = 0.14$, т.е. значение x существенно изменяется периодически по толщине КЯ. Сопоставление энергетического положения, ширины и магнитного сдвига полос экситонной люминесценции КЯ в образцах № 5 и 6 позволяют оценить максимальное значение x в КЯ образца № 5 как 0.18, минимальное — как 0.10. Это соответствует FWHM — 8 ML, что находится в хорошем согласии с оценкой ширины контуров в образцах № 1–4 по данным ВЛ Mn^{2+} .

Энергетическое расстояние между полосами излучения экситона в КЯ QW-3 в образцах № 5 и 6 составляет около 100 meV (рис. 4), что согласуется со сделанными выше оценками распределения марганца по толщине КЯ в образце № 5. Ширина запрещенной зоны TP $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при низких температурах представляется зависимостью $E_g(x) = (1.6 + 1.5x)$ eV. Отсюда следует, что различие значений E_g для $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в образце № 6 ($x = 0.17$) и в слоях КЯ образца № 5 с минимальной концентрацией марганца ($x = 0.10$), где происходит локализация экситонов, составляет 120 meV.

Итак, на основе спектров ВЛ Mn^{2+} и экситонной люминесценции в структурах с номинально дельтаобразными слоями MnTe получены сведения о реальном распределении марганца в направлении роста структур. Ширина на полувысоте соответствующих гауссовских контуров оценивается как 7–8 ML. Сравнительно низкие температуры роста образцов № 1–6 позволили получить концентрационные профили ионов Mn^{2+} значительно более узкие, чем в структурах, исследованных в работах [1–3].

Список литературы

- [1] A. Barcz, G. Karczewski, T. Wojtowicz, M. Sadlo, J. Kossut. Appl. Phys. Lett. **72**, 206 (1998).
- [2] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N. Ledentsov. Phys. Rev. B **61**, 16 819 (2000).
- [3] A. Seweryn, T. Wojtowicz, G. Karczewski, A. Barcz, R. Jakiela. Thin Solid Films **36**, 7220 (2000).
- [4] V.F. Aguekian, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov. J. Cryst. Growth **214/215**, 391 (2000).
- [5] В.Ф. Агекян. ФТТ **44**, 1921 (2002).
- [6] J. Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Jpn **66**, 1810 (1997).
- [7] J. Nakahara, K. Takamura, S. Yamamoto. Phys. Status Solidi B **211**, 223 (1999).
- [8] S. Yamamoto, K. Takamura, J. Nakahara. Phys. Status Solidi B **211**, 111 (1999).
- [9] T. Kiichi, K. Ito, T. Ohyama, K. Fujii, T. Ishikawa, T. Nakamura, H. Fujiyasu. J. Cryst. Growth **214/215**, 405 (2000).
- [10] В.Ф. Агекян, I. Akai, Н.Н. Васильев, Т. Karasawa, G. Karczewski, А.Ю. Серов, Н.Г. Filosofov. ФТТ **49**, 1117 (2007).
- [11] J. Zhou, Y. Zhou, S. Buddhudu, S.L. Ng, Y.L. Lam, H. Kan. Appl. Phys. Lett. **76**, 3513 (2000).
- [12] W. Park, T.C. Jones, S. Schön, W. Tong, M. Chaichimansur, B.K. Wagner, C.J. Summers. J. Cryst. Growth **184/185**, 1123 (1998).
- [13] J.P. Lascaray, M.C.D. Deruelle, J. Coquillat. Phys. Rev. B **35**, 675 (1987).
- [14] A. Twardowski. Phys. Lett. A **94**, 103 (1983).