

Магнитооптика и динамика магнитного полярона в полумагнитных квантовых точках CdSe/ZnMnSe

С. В. Зайцев¹⁾, Г. Шомиг⁺, А. Форхел⁺, Г. Бахер^{*2)}

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

+ Technische Physik, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

** Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Duisburg-Essen, D-47057 Duisburg, Germany*

Поступила в редакцию 26 февраля 2007 г.

При низких температурах исследована магнитооптика и пикосекундная динамика излучательной рекомбинации экситонов в самоорганизованных полумагнитных квантовых точках CdSe/ZnMnSe. Поведение индивидуальных квантовых точек в магнитном поле и при повышении температуры свидетельствует о сильном обменном взаимодействии экситонов и магнитных ионов Mn, приводящем к формированию квази-нуль-мерного экситонного магнитного полярона. Когда энергия экситона превышает энергию внутрицентрового перехода Mn, происходит быстрый перенос энергии от экситонов к ионам Mn (быстрее 20 пс). В обратном случае за время жизни экситона ~500 пс наблюдается существенный красный сдвиг (~15 мэВ) максимума линии излучения, отражающий динамику формирования магнитного полярона с характерным временем ~110 пс.

PACS: 73.21.La, 75.50.Pp, 78.47.+p

Сильное $s, p - d$ -обменное взаимодействие между носителями в зонных состояниях и локализованными магнитными моментами примесных ионов в полумагнитных полупроводниках (ПМП) приводит к уникальным магнито-оптическим эффектам, таким как гигантские значения зеемановского расщепления, вращения Фарадея или оптически индуцированной намагниченности [1].

Один из наиболее интересных эффектов в ПМП – это образование магнитного полярона (МП) [2], состоящий в том, что локализованный экситон своим сильным обменным полем приводит к ферромагнитному выстраиванию спинов окружающих его ионов магнитной примеси. Такое взаимодействие приводит к понижению энергии экситонного перехода на величину поляронного сдвига, равной энергии связи экситона с магнитными моментами примеси, скоррелированными обменным полем экситона. Энергия, зарабатываемая в процессе образования МП, передается в спиновую систему ионов и в конечном итоге – в решетку. Скорость передачи энергии отражает спиновую динамику магнитных ионов и является многозначной функцией системы [3].

Существенную роль в формировании МП играет степень начальной локализации экситона, которая проявляется в росте энергии МП как при умень-

шении размерности системы, так и при увеличении беспорядка, приводящего к уменьшению радиуса локализации [4, 5]. Квантовые точки (КТ) представляют уникальный объект для изучения динамики формирования МП в силу исходной полной локализации экситона. В то время как в 3D и 2D системах образование МП сопровождается существенным сжатием волновой функции носителей [6, 7], что является отражением нелинейного характера обменного взаимодействия, в силу этого время формирования МП τ_{MP} отражает как процесс локализации экситона, так и спиновую динамику магнитных ионов, которые трудно разделить однозначно. Благодаря сильному пространственному конфайнменту экситона, в КТ можно пренебречь изменением волновой функции и непосредственно получить информацию о времени спинового отклика системы магнитных ионов τ_S , которое и будет в данном случае характеризовать τ_{MP} [6]. В связи с этим представляется важным исследование динамики образования МП в полумагнитных КТ методами времязадержкой оптической спектроскопии.

В настоящее время имеется единственная работа, посвященная данному вопросу [8]. В работе [8] исследования проводились на больших массивах КТ, что не позволяет однозначно исключить межточечную релаксацию экситонов и ее влияние на динамику спектров излучательной рекомбинации. В настоящей работе представлены результаты исследований

¹⁾e-mail: zaitsev@issp.ac.ru

²⁾H. Schömg, A. Forchel, G. Bacher.

фотолюминесценции (ФЛ) с малых участков поверхности образца самоорганизованных КТ, содержащих всего несколько точек, методами как стационарной, так и время-разрешенной оптической спектроскопии. Наблюдаемое температурное и магнито-оптическое поведение индивидуальных КТ свидетельствует об образовании 0D экситонного МП. В случае, когда энергия экситона меньше энергии внутрицентрового перехода Mn ($\sim 2.1\text{эВ}$), за время жизни экситона τ_d наблюдается красный сдвиг максимума линии излучения, отражающий динамику формирования МП. Качественно идентичные и количественно близкие спектральные динамические характеристики как в больших ансамблях КТ, так и с участков, содержащих всего несколько точек, позволяют исключить межточечную релаксацию и определить характерные времена излучательной рекомбинации, а также $\tau_{MP} \equiv \tau_S$.

Образцы были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на (100) GaAs подложках с толстым буферным слоем ZnSe, покрытым затем толстым слоем ПМП Zn_{0.75}Mn_{0.25}Se толщиной 1.4 мкм. Самоорганизованные КТ с номинальной толщиной слоя CdSe в 2.0 и 2.5 монослоя (образцы N1 и N2, соответственно) были получены методом задержки роста и покрыты слоем Zn_{0.75}Mn_{0.25}Se толщиной 50 нм [9]. Маски из Al, содержащие апертуры диаметром D вплоть до 100 нм, были приготовлены с помощью электронной литографии.

Исследования проводились либо в криостате со сверхпроводящим магнитом до 8 Тл, либо в проточном криостате, в обоих случаях в сверхтекущем гелии (температура $T \approx 1.5\text{ К}$). Спектры стационарной ФЛ возбуждались ультрафиолетовой линией Ar⁺-лазера ($\lambda_{exc} = 355\text{ нм}$) и регистрировались с помощью CCD-камеры на монохроматоре с базой 0.6 м и решеткой 1200 мм⁻¹. Время-разрешенные измерения проводились в проточном криостате на установке, оборудованной Ti:Sa пико-секундным лазером с удвоителем частоты ($\lambda_{exc} = 420\text{ нм}$), монохроматором со спектральным разрешением лучше 1 мэВ и стриккамерой с временным разрешением 20 пс. Средняя плотность мощности возбуждающего лазера составляла $\sim 1\text{ Вт}/\text{см}^2$, что позволяет создать в каждый момент времени не более одной электронно-дырочной пары в отдельной КТ и исключить многочастичные эффекты, а также перегрев образцов, что особенно существенно для ПМП.

На рис.1 представлены спектры стационарной ФЛ обоих образцов. В образце N1 видна одна широкая линия, соответствующая энергии внутрицентрового перехода Mn ($\sim 2.1\text{эВ}$). В образце N2, кроме того,

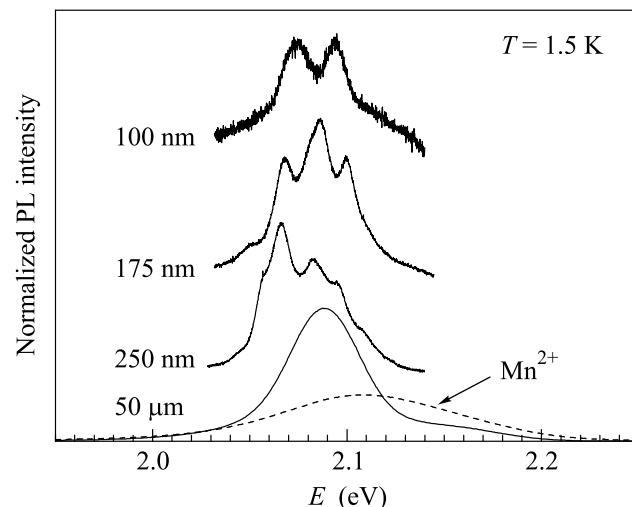


Рис.1. Нормированные спектры стационарной ФЛ образцов N2 (сплошные линии) и N1 (штриховая линия). Стрелкой отмечено положение внутрицентрового перехода иона Mn. Спектры сдвинуты для наглядности, диаметры апертур D приведены рядом. Спектр образца N1 с $D = 50\text{ мкм}$ нормирован относительно спектра образца N2 с $D = 50\text{ мкм}$

присутствует более сильная линия излучения экситонов из КТ с максимумом, несколько меньшим 2.1 эВ. Сравнение спектров двух образцов свидетельствует об эффективной релаксации энергий экситонов в образце N1, где, в силу меньшей толщины слоя CdSe и, соответственно, большей энергии размерного квантования экситонов, энергия экситонного перехода превышает энергию внутрицентрового перехода магнитного иона. В таком случае происходит быстрый переход энергии от экситонов к ионам Mn (оже-процесс) с последующей рекомбинацией Mn [10]. В образце N2 Оже-процессы существенно слабее, что и позволило исследовать динамику формирования МП.

При большом диаметре апертуры $D = 50\text{ мкм}$ линия экситона существенно неоднородно уширена в силу разброса значений размера и/или состава отдельных КТ. При уменьшении диаметра апертуры неоднородное уширение исчезает и ФЛ показывает линии отдельных КТ (рис.1). Так, для $D = 100\text{ нм}$ в спектре видны линии только двух КТ, что позволяет оценить плотность точек $\sim 10^{10}\text{ см}^{-2}$. В отличие от немагнитных CdSe/ZnSe КТ со спектрально узкими линиями, менее 1 мэВ [11], ширина линий в изучаемых КТ с барьером из ПМП достигает 9 мэВ, что обусловлено флуктуациями полного магнитного момента ионов Mn в области локализации экситона. Сильное $s, p-d$ -взаимодействие носителей с ионами Mn приводит к соответствующим флуктуациям энергии экситонного перехода [12].

На рис.2а показано поведение спектров ФЛ индивидуальных КТ в образце N2 в магнитном поле.

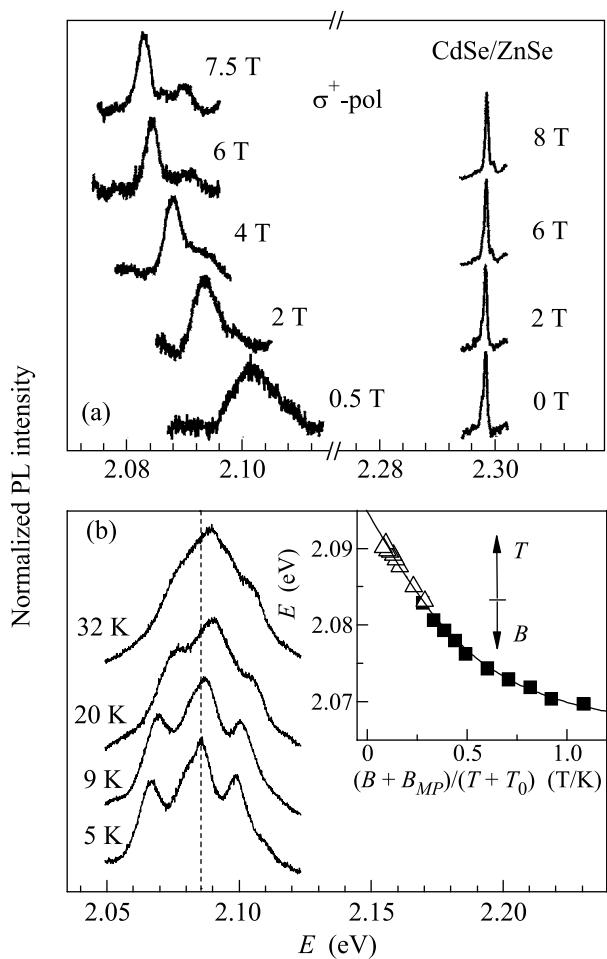


Рис.2. (а) Спектры образца N2 при апертуре $D = 250$ нм и немагнитной CdSe/ZnSe КТ в поляризации σ^+ в магнитном поле. (б) Спектры образца N2 из апертуры $D = 175$ нм в зависимости от температуры. Вертикальная пунктирная линия отмечает позицию центральной КТ при $T = 5$ К. На вставке – зависимость энергии перехода центральной КТ от отношения $(B + B_{MP})/(T + T_0)$. Треугольники – серия по температуре, квадраты – по полу. Сплошная линия – подгоночная кривая по формуле (2)

ле. Для сравнения приведены также спектры немагнитных CdSe/ZnSe КТ [11]. Линия ФЛ в поляризации σ^- быстро исчезает ввиду быстрой релаксации на нижний уровень энергии (поляризация σ^+). Влияние магнитных флуктуаций на энергию перехода подтверждается существенным сужением ширины линии, от ≈ 9 мэВ при $B = 0$ Тл до ≈ 2 мэВ при $B = 7.5$ Тл (рис.2а), что отражает выстраивание ионов Mn магнитным полем. Наблюдаемый существенный красный сдвиг (более 15 мэВ) еще не является свидетельством образования МП, а может лишь

отражать взаимодействие носителей с магнитными ионами, приводящее к гигантскому зеемановскому расщеплению, согласно формуле [13]

$$E_Z = (\alpha - \beta) N_0 x \gamma S_0 Br_{5/2} \left\{ \frac{5 \mu g_{Mn} B}{2k(T + T_0)} \right\}, \quad (1)$$

где N_0 – число элементарных ячеек в единице объема ZnMnSe, $N_0 \alpha = 260$ мэВ и $N_0 \beta = -1310$ мэВ – константы обменного взаимодействия для электронов и дырок, соответственно [1]; $\gamma < 1$ учитывает перекрытие волновой функции носителей с ионами Mn в барьере из ПМП. Феноменологические параметры $S_0 < 5/2$ и $T_0 > 0$ описывают антиферромагнитное спаривание соседних ионов Mn [13] и для Zn_{0.75}Mn_{0.25}Se равны: $S_0 \approx 0.41$ и $T_0 \approx 3.6$ К [14].

В то же время характер изменений спектров ФЛ с температурой (рис.2б) подтверждает факт образования МП, что непосредственно следует из анализа формулы, описывающей спектральную позицию линии МП в зависимости от температуры и/или поля. Так, если $\tau_R > \tau_{MP}$, что, как будет видно ниже, с хорошим запасом выполняется в изучаемых КТ, то энергия линии ФЛ соответствует равновесному состоянию МП [2]. Тогда в магнитном поле сдвиг линии ФЛ в поляризации σ^+ описывается формулой

$$\hbar \omega_{PL}^+ = \hbar \omega_0 - \frac{1}{2} \cdot E_Z(B, T), \quad B = B_{MP} + B_{ext}, \quad (2)$$

где B_{ext} – внешнее магнитное поле и B_{MP} – поле обменного взаимодействия экситона с ионами Mn [15]. Из этой формулы непосредственно следует, что только в случае $B_{MP} \neq 0$ будет происходить фиолетовый сдвиг линии ФЛ при повышении температуры, что означает разрушение скоррелированного обменным полем B_{MP} состояния МП. Именно такое поведение наблюдается в эксперименте (рис.2б). На вставке приведена подгоночная кривая с использованием формулы (2), описывающая поведение наиболее сильной линии КТ в зависимости как от температуры, так и от поля. Видно хорошее соответствие экспериментальных результатов и подгоночной кривой, что указывает на адекватность модели. Подгонка дала следующие значения параметров: $B_{MP} = 2.6$ Тл и $\gamma \cdot x = 0.09$, что при номинальном значении $x = 0.25$ отражает конечное проникновение волновой функции носителей в барьер.

На рис.3 представлены время-разрешенные спектры ФЛ. За начало отчета времени принят приход лазерного импульса. Из исследований индивидуальных КТ CdSe/ZnSe известно, что захват и релаксация носителей происходит за времена, быстрее нашего временного разрешения (20 пс) [16]. Из рис.3а видно, что

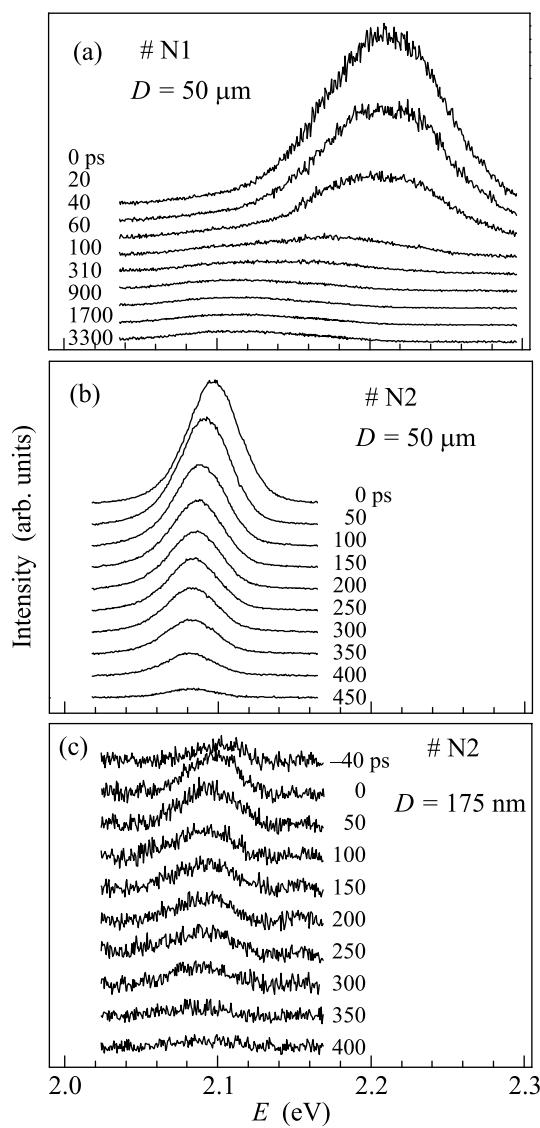


Рис.3. Время-разрешенные спектры ФЛ: (а) образец N1 ($D = 50 \text{ мкм}$), (б) образец N2 ($D = 50 \text{ мкм}$), (с) образец N2 ($D = 175 \text{ нм}$). Время задержки относительно лазерного импульса отмечено на рисунке

в образце N1 линия излучения экситона ($\sim 2.2 \text{ эВ}$) исчезает из спектра за время порядка разрешения установки, что прямо свидетельствует об эффективной релаксации энергии экситонов в систему магнитных ионов. В то же время линия внутрицентрового перехода Mn ($\sim 2.1 \text{ эВ}$) имеет длинное время жизни ($> 3 \text{ нс}$), что связано с запрещенной по спину природой этого перехода [10].

В то же время в образце N2 за время жизни экситона наблюдается существенный красный сдвиг максимума линии излучения. Несмотря на то, что линии ФЛ отдельных КТ на участке с малой апертурой ($D = 175 \text{ нм}$) спектрально не разрешены, видно, что

эволюция времени-разрешенных спектров качественно одинакова как в большом ансамбле КТ ($D = 50 \text{ мкм}$), так и в нано-апerture, содержащей всего несколько КТ, что позволяет исключить межточечную релаксацию и приписать наблюдаемую динамику процессу формирования МП в полумагнитных КТ. Количественный анализ, приведенный ниже, также подтверждает данное заключение.

Время динамического отклика системы магнитных ионов τ_S следует из анализа зависимости энергии рекомбинирующих экситонов от времени. Временная эволюция энергии экситона $E(t)$ в ходе образования МП описывается формулой

$$E(t) = E(t=0) - E_{MP}[1 - \exp(-t/\tau_{MP})], \quad (3)$$

где E_{MP} – энергия связи МП, то есть полный красный сдвиг линии излучения, когда в равновесном состоянии МП достигнуто выстраивание магнитных моментов Mn обменным магнитным полем B_{MP} [7, 17]. Отметим, что простая одноэкспоненциальная зависимость обычно оказывается верной также в случае 3D и 2D МП, формирование которых сопровождается также изменением (поджатием) волновой функции носителей [4, 18].

Для анализа по формуле (3) как неоднородно уширенных спектров ФЛ, в случае большой апертуры $D = 50 \text{ мкм}$, так и спектров КТ с малой апертурой $D = 175 \text{ нм}$ вычислялся спектрально взвешенный максимум времени-разрешенных спектров (1-й спектральный момент). Его зависимость от времени вместе с результатами подгонки по формуле (3) представлена на рис.4а. Подгонка дает значения $\tau_{MP} = 114 \pm 4 \text{ пс}$ и $108 \pm 16 \text{ пс}$ для большой и малой апертур, соответственно. В то же время излучательная рекомбинация демонстрирует медленные времена $\tau_R \sim 500 \text{ пс}$, что близко к значениям в немагнитных КТ CdSe/ZnSe [16]. Таким образом, за время жизни экситона происходит полное формирование МП с характерным временем $\tau_{MP} \sim 110 \text{ пс} \ll \tau_R$, что исключает влияние динамического эффекта на стационарные спектры ФЛ и свидетельствует о применимости формулы (2) для анализа магнито-полевых зависимостей их поведения.

Полученные значения времен интересно сравнить со значениями τ_{MP} , наблюдавшимися в 3D и 2D системах: $\tau_{MP} = 100\text{--}550 \text{ пс}$ в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.1\text{--}0.3$) [18], 250 пс в кристаллах $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ [19], 55–130 пс в эпилоях $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.13\text{--}0.34$) [4], 70–110 пс в $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Se}$ квантовых ямах [7]. Во всех случаях τ_{MP} сокращается с ростом концентрации магнитной примеси.

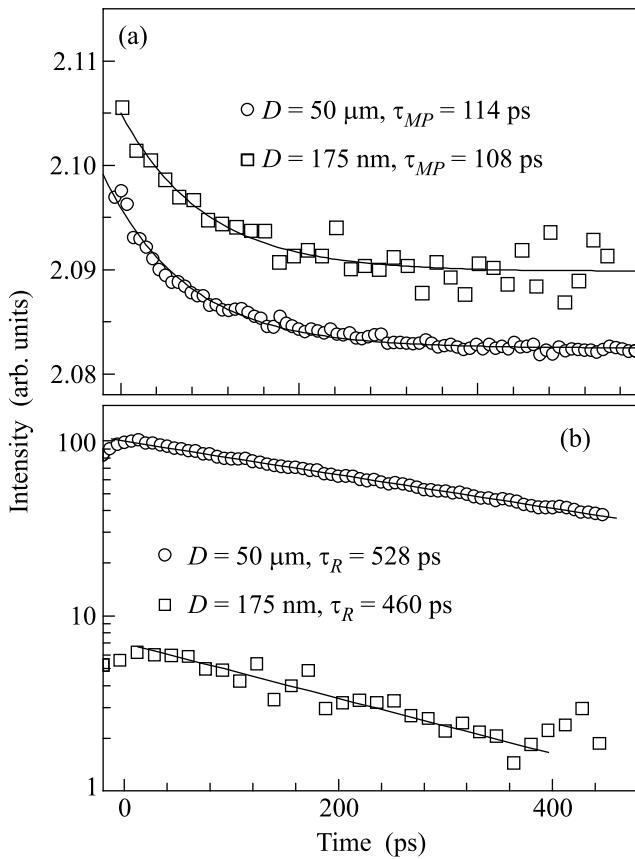


Рис.4. (а) Зависимость от времени 1-го момента спектра (рис.3) в образце N2 из мест с апертурой $D = 50 \mu\text{мкм}$ (кружки) и $D = 175 \text{ нм}$ (квадраты). Сплошные кривые – результаты подгонки по формуле (3). (б) Соответствующие кривые распада интенсивности

Как уже отмечалось, в случае сильного пространственного конфайнмента экситона в КТ, исключающего изменение волновой функции, τ_{MP} совпадает со временем релаксации спиновой системы τ_S магнитных моментов Mn в ПМП. В случае квантовых ям ZnSe/Zn_{0.8}Mn_{0.2}Se, например, только сложный численный анализ и моделирование эволюции волновой функции носителей позволили восстановить $\tau_S = 70 \text{ пс}$ [7].

В заключение отметим, что полумагнитные квантовые точки являются удобным объектом для изучения динамики формирования МП. Большие времена излучательной рекомбинации, длиннее времени формирования, позволяют МП полностью сформироваться за время жизни экситона. Важным условием наблюдения формирования МП является низкая плотность КТ, что позволяет исключить межточечную релаксацию и приписать наблюданную динамику именно процессу формирования МП. Другим необходимым условием является контроль энергии экситонного перехода ниже энергии внутрицентрового пе-

рехода магнитной примеси, что исключает перенос энергии от экситонов к ионам Mn. В этом случае высокий квантовый выход люминесценции позволяет исследовать динамику формирования МП методами пикосекундной времязадержанной оптической спектроскопии. Поскольку время формирования МП для КТ с сильным конфайнментом экситонов совпадает со временем спиновой релаксации магнитной примеси, это дает возможность изучать спиновую динамику в полумагнитных полупроводниках.

Авторы благодарны профессору Я. Фурдыне за предоставленные образцы и М. Эммерлинг за экспертизу выполненную электронную литографию. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 06-02-17404.

1. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988); J. K. Furdyna and J. Kossut, *Diluted Magnetic Semiconductors*, Academic Press, Boston, 1988.
2. D. R. Yakovlev and K. V. Kavokin, *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 51 (1996).
3. D. D. Awschalom and N. Samarth, *J. Magn. Mater.* **200**, 130 (1999).
4. G. Mackh, M. Hilpert, D. R. Yakovlev et al., *Phys. Rev. B* **50**, 14069 (1994).
5. C. Benoit à la Guillaume, Yu. G. Semenov, and M. Combescot, *Phys. Rev. B* **51**, 14124 (1995).
6. T. Dietl, P. Peyla, W. Grieshaber, and Y. Merle d'Aubigne, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 474 (1995).
7. V. V. Rossin, F. Henneberger, and J. Puls, *Phys. Rev. B* **53**, 16444 (1996).
8. J. Seufert, G. Bacher, M. Scheibner et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 27402 (2002).
9. C. S. Kim, M. Kim, S. Lee et al., *J. Cryst. Growth* **214/215**, 395 (2000).
10. A. V. Chernenko, P. S. Dorozhkin, V. D. Kulakovskii et al., *Phys. Rev. B* **72**, 045302 (2005).
11. V. D. Kulakovskii, G. Bacher, R. Weigand et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1780 (1999).
12. G. Bacher, A. A. Maksimov, H. Schömöig et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 127201 (2002).
13. J. A. Gaj, R. Planell, and G. Fishman, *Sol. St. Comm.* **29**, 435 (1979).
14. J. M. Fatah, T. Piorek, P. Harrison et al., *Phys. Rev. B* **49**, 10341 (1994).
15. A. A. Maksimov, G. Bacher, A. McDonald et al., *Phys. Rev. B* **62**, R7767 (2000).
16. G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4417 (1999).
17. J. H. Harris and A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 147 (1983).
18. J. J. Zaykowski, R. N. Kershaw, D. Ridgley et al., *Phys. Rev. B* **35**, 6950 (1987).
19. D. D. Awschalom, J. Warnock, and S. von Molnár, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 812 (1987).