

# Магнитооптика гетероструктур (Zn,Cd,Mn)Te/ZnTe с малым разрывом потенциала валентной зоны

С. В. Зайцев<sup>1)</sup>, И. В. Седова\*, С. В. Сорокин\*, С. В. Иванов\*

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

\* Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 24 октября 2008 г.

Детально изучена магнитооптика в полумагнитных гетероструктурах с квантовыми ямами (КЯ) (Zn,Cd,Mn)Te/ZnTe. Для КЯ, содержащих Mn, наблюдается обычный эффект гигантского спинового расщепления: полная круговая поляризация в магнитных полях  $B > 0.5$  Тл, огромный рост интенсивности, связанный с подавлением Оже-рекомбинации на ионах Mn, и сильный красный сдвиг  $\sigma^+$ -поляризованной компоненты. Напротив, структуры с немагнитными КЯ и удаленными полумагнитными слоями ZnMnTe демонстрируют противоположное поведение. Необычное поведение связывается с сильной чувствительностью энергии связи экситона к изменению потенциала валентной зоны в структурах с малым разрывом зон, что подтверждается расчетами и позволяет оценить величину химического разрыва зон  $-80 \pm 20$  мэВ в системе ZnTe/CdTe, близкую к данным по фотоэмиссии (Phys. Rev. Lett. **58**, 1127 (1987)).

PACS: 75.50.Pp, 75.75.+a, 78.67.De

ZnTe является прямозонным полупроводником типа II-VI с шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.26$  эВ при 300 К. Большие значения электро-оптических коэффициентов этого материала делают квантово-размерные структуры на основе гетеропереходов  $Zn_{1-x}Cd_xTe/ZnTe$  весьма привлекательными для применений в качестве оптических модуляторов в зеленой области спектра. Более того, имеются сообщения об успешном использовании таких структур для светоизлучающих диодов и даже о получении лазерной генерации при комнатной температуре [1]. Одним из факторов, сдерживающих применение таких структур, является сильное рассогласование постоянных решетки в паре ZnTe-CdTe ( $\sim 6\%$ ), что предъявляет особые требования к толщинам слоев и режиму роста гетероструктур  $Zn_{1-x}Cd_xTe/ZnTe$ , препятствующих образованию дислокаций несоответствия. В то же время, известно, что химический разрыв валентной зоны  $\Delta E_v$  в паре ZnTe-CdTe существенно мал,  $\Delta E_v \leq 0.1$  эВ [2, 3], при этом потолок валентной зоны в ZnTe выше, чем в CdTe. Несмотря на многочисленные исследования гетероструктур на основе этой пары, в литературе имеется большой разброс значений  $\Delta E_v$  [4], точное значение этого важнейшего параметра до сих пор дискутируется (см. работу [5] и ссылки в ней). Отметим, что в условиях малости  $\Delta E_v$  в определении зонного потенциала структур существенную роль играют внутренние

упругие напряжения в слоях, неизбежно возникающие при рассогласовании постоянных решетки, что может явиться причиной имеющегося разброса значений  $\Delta E_v$ . Более того, в гетероструктурах с малой величиной разрыва зон важную роль играют эффекты кулоновского взаимодействия электрона и дырки, приводящие к модификации зонного потенциала [4], что в свою очередь существенно влияет на последовательность уровней энергии, вплоть до изменения типа перехода: тип-II в тип-I [6].

В настоящей работе исследованы проявления эффекта гигантского зеемановского расщепления в различных гетероструктурах (Zn,Cd,Mn)Te/ZnTe. Обнаружено, что в структурах с немагнитными квантовыми ямами (КЯ) и удаленными полумагнитными (ПМ) барьерными слоями ZnMnTe эффекты кулоновского взаимодействия электрона и дырки приводят к поведению, противоположному наблюдаемому в структурах с КЯ, содержащими Mn. Кроме того, показано, что сравнение расчетов с экспериментом позволяет определить химический разрыв зон с точностью, лучшей, чем из результатов исследований фотоэмиссии.

Квантово-размерные структуры с одиночными КЯ  $Zn_{1-x-y}Cd_yMn_xTe/ZnTe$  ( $x = 0.05 - 0.15$ ) толщиной 5 нм были выращены на подложке InAs с ориентацией (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии [7]. Параметры решеток InAs и ZnTe близки ( $\sim 0.7\%$ ) [8], что позволяет осуществить рост псевдоморфно, когда постоянные решеток сло-

<sup>1)</sup>e-mail: szaitsev@issp.ac.ru

ев структуры наследуют под постоянную решетки подложки. Предварительно на подложке InAs выращивался буферный слой ZnTe (35–50 нм), на котором затем выращивался структура. Структуры специально не легировались, однако обычно они имеют  $p$ -тип остаточной проводимости. В работе изучены следующие структуры: с немагнитной КЯ Zn<sub>0.75</sub>Cd<sub>0.25</sub>Te/ZnTe (структура А), структура с магнитной КЯ Zn<sub>0.60</sub>Cd<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.15</sub>Te/ZnTe (структура В), а также структура с немагнитной КЯ Zn<sub>0.75</sub>Cd<sub>0.25</sub>Te/ZnTe и полумагнитными слоями Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Te толщиной 10 нм, отделенными от КЯ тонкими барьерами ZnTe толщиной 2 нм (структура С).

Исследования проводились в криостате со сверхпроводящим магнитом до  $B = 6$  Тл в сверхтекучем гелии (температура  $T \approx 1.8$  К). Спектры стационарной фотолюминесценции (ФЛ) возбуждались ультрафиолетовой линией Ar<sup>+</sup>-лазера ( $\lambda_{\text{exc}} = 355$  нм) и регистрировались в геометрии Фарадея (нормально к поверхности образцов) с помощью ПЗС (CCD)-камеры на спектрометре МДР-23 со спектральным разрешением  $\sim 0.2$  мэВ. Максимальная плотность мощности возбуждающего лазера не превышала 1 Вт/см<sup>2</sup> для избежания перегрева системы магнитных атомов, который разрушает обменное взаимодействие между носителями заряда и локализованными магнитными моментами Mn, приводящее к гигантскому эффекту Зеемана [9]. Температура магнитной подсистемы атомов Mn в пятне возбуждения, оцененная из магнито-полевых зависимостей энергии экситона, не превышала  $\sim 2$  К. Циркулярно поляризованные пучки были сформированы стандартным образом с использованием линейного поляризатора и четверть-волновой пластинки. Время-разрешенные измерения проводились в проточном криостате на установке, оборудованной Ti:Sa пико-секундным лазером с удвоителем частоты ( $\lambda_{\text{exc}} = 420$  нм), монохроматором со спектральным разрешением лучше 1 мэВ и стрик-камерой с временным разрешением  $\sim 8$  пс. Средняя плотность мощности возбуждающего лазера составляла  $\sim 1$  Вт/см<sup>2</sup>, что позволяет исключить многочастичные эффекты, а также перегрев образцов.

На рис.1 представлены спектры стационарной ФЛ исследованных структур. В немагнитной структуре А с КЯ ZnCdTe/ZnTe (рис.1а) в ФЛ наблюдается одна широкая линия  $\sim 2.18$  эВ с полушириной  $> 10$  мэВ. Линия имеет фиолетовое плечо (FX), находящееся на  $\sim 4$ –5 мэВ выше по энергии от основной линии (BX). Полоса FX соответствует излучению квазисвободно-

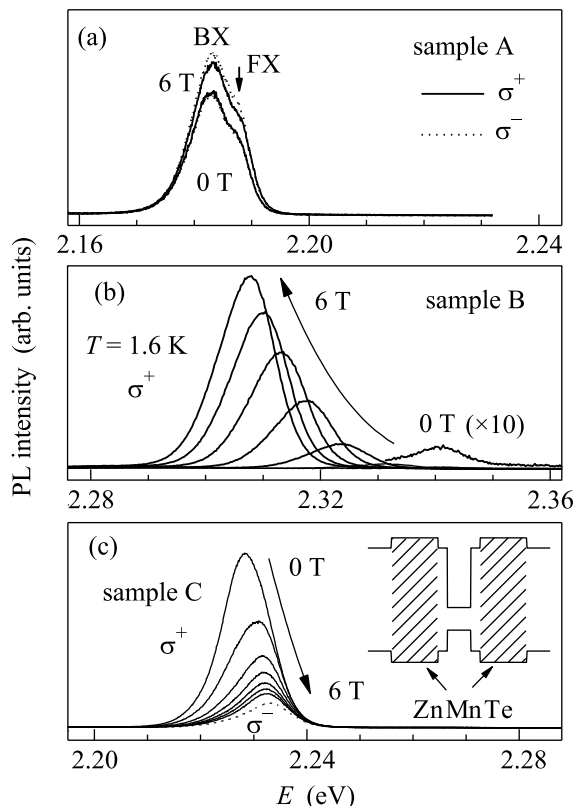


Рис.1. (а)  $\sigma^{\pm}$ -поляризованные спектры стационарной ФЛ структуры А в магнитных полях  $B = 0$  и 6 Тл. (б) и (с) –  $\sigma^+$ -поляризованные спектры структур В и С соответственно от  $B = 0$  до 6 Тл с шагом в 1 Тл. Стрелки показывают направление развертки поля. Для структуры С пунктирной линией показан также спектр ФЛ в  $\sigma^-$ -поляризации при  $B = 6$  Тл. На вставке – ее зонная схема

го экситона в КЯ, а полоса BX – экситону, локализованному на доноре. Такая классификация подтверждается как малым значением энергии связи, так и ростом относительной интенсивности полосы FX с ростом плотности фотовозбуждения, а также исчезновением BX с температурой. В магнитном поле происходит небольшой рост общей интенсивности ФЛ без заметного сдвига или зеемановского расщепления (менее 0.5 мэВ) сильно неоднородно уширенных линий, что обычно и наблюдается в немагнитных КЯ [10]. Зависимости интенсивности и энергии внутримных оптических переходов для всех структур представлены на рис.2.

Для магнитной структуры В с КЯ, содержащей Mn (рис.1б), в магнитном поле наблюдается обычный эффект гигантского спинового расщепления: сильный красный сдвиг  $\sigma^+$ -поляризованной компоненты (более 30 мэВ) одновременно с огромным ростом ее интенсивности (более чем в 100 раз), что связано

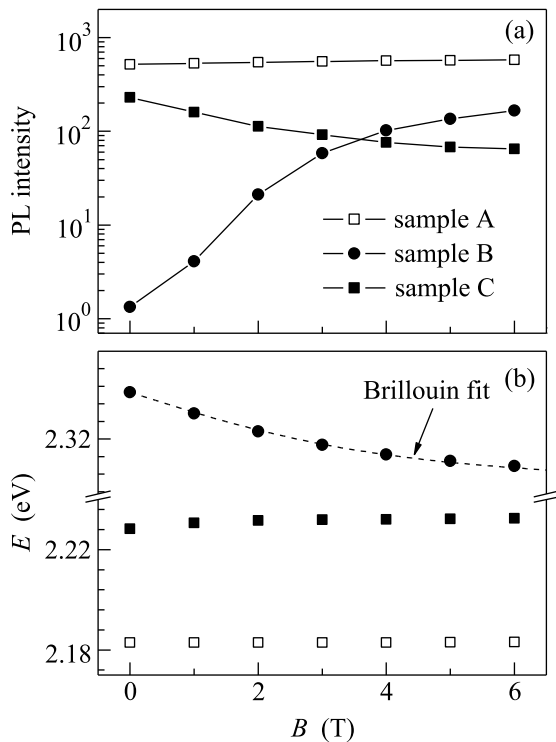


Рис.2. (а) Магнито-полевые зависимости интенсивностей и (b) энергий внутриянных оптических переходов. Штриховая линия – результат подгонки для структуры С в  $\sigma^+$ -поляризации по формуле (1)

с подавлением оже-рекомбинации на ионах Mn [11].  $\sigma^-$ -поляризованная компонента, наоборот, сдвигается в сторону высоких энергий и быстро исчезает при  $B > 0.5$  Тл, что обусловлено практически полной межуровневой релаксацией на магнитных ионах [10].

На рис.2b штриховой линией показан результат подгонки энергии перехода для структуры В в  $\sigma^+$ -поляризации за счет обменного взаимодействия носителей с магнитными ионами по формуле [10]:

$$E(B) = E(0) - (\gamma_e \alpha - \gamma_h \beta) N_0 x_{\text{eff}} S_0 \mathcal{B}r_{5/2} \left\{ \frac{5 \mu g_{Mn} B}{2k(T + T_0)} \right\}, \quad (1)$$

где  $S_0 = 5/2$  – спин иона  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $N_0 \alpha = 180$  мэВ и  $N_0 \beta = -1050$  мэВ – константы обменного взаимодействия,  $\mathcal{B}r_{(S_0)}$  – функция Бриллюэна, а множители  $\gamma_{e,h} < 1$  учитывают конечное перекрытие волновых функций электронов и дырок с ионами Mn в КЯ, соответственно. Феноменологические параметры  $x_{\text{eff}} < x$  и  $T_0 > 0$  описывают антиферромагнитное спаривание соседних ионов Mn [10] и для  $x = 0.15$  равны:  $x_{\text{eff}} \approx 0.045$  и  $T_0 \approx 5.3$  К [12]. Подгонка дает  $T \approx 2$  К,  $\gamma_e \sim 1$ ,  $\gamma_h \approx 0.55$ , что свидетельствует о сильной де-локализации дырки и подробнее обсуждается ниже.

Необычное поведение демонстрирует структура С с немагнитной КЯ и удаленными магнитными слоями ZnMnTe (рис.1с). В противоположность структуре В, с ростом магнитного поля интенсивность линии ФЛ падает (почти в 4 раза при  $B = 6$  Тл), при этом обе циркулярно поляризованные компоненты показывают слабый синий сдвиг  $\approx 4$  мэВ в поле 6 Тл. Зеемановское расщепление компонент составляет  $\approx 0.7$  мэВ, а степень круговой поляризации достигает  $\sim 17\%$ .

Существенное влияние ПМ слои оказывают также и на кинетику ФЛ. На рис.3 представлена зависимость времен затухания  $\tau$  интенсивности ФЛ пос-

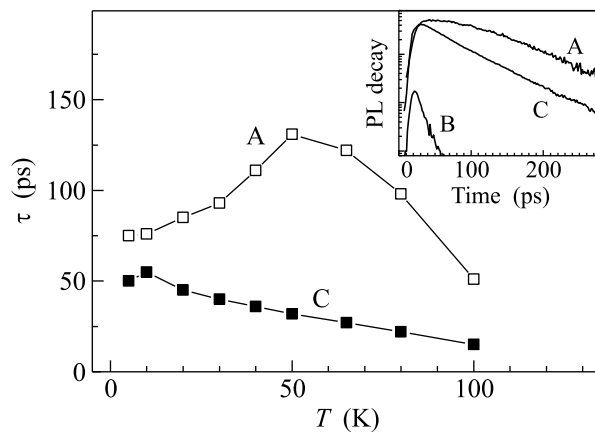


Рис.3. Зависимость времен затухания ФЛ  $\tau$  для структур А и С от температуры. На вставке – импульсы свечения ФЛ

ле пс-возбуждающего импульса, импульсы свечения ФЛ – на вставке. Для структуры В  $\tau \sim 8$  пс, что совпадает с временным разрешением и отражает быструю оже-рекомбинацию в структурах с Mn в КЯ, когда энергия перехода в КЯ выше энергии внутрицентрового перехода Mn ( $\sim 2.1$  эВ) [11]. В структуре А наблюдается только полоса ФХ с  $\tau \sim 75$  пс при  $T = 5$  К, затем  $\tau$  растет с ростом температуры до  $T \approx 50$  К, что обычно связано с эффектами когерентности в немагнитных КЯ [13]. Выше  $T = 50$  К значение  $\tau$  сокращается, что обусловлено термическим выбросом носителей (дырок) из неглубоких КЯ. В структуре С значения  $\tau$  заметно меньше, чем в структуре А, что естественно связать с оже-рекомбинацией в туннельно близких ПМ слоях, и  $\tau$  начинает уменьшаться уже выше 10 К.

Для понимания необычного магнитооптического поведения в структуре С необходимо учесть эффект кулоновского взаимодействия электрона и дырки. Важная роль экситонных эффектов была установлена в исследованиях гетероструктур с малой величи-

ной разрыва зонного потенциала в валентной зоне  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}/\text{CdTe}$  [4], а также ПМ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$  [6]. Кулоновское поле электрона и/или дырки настолько модифицирует зонный потенциал, что эффективный потенциал, “видимый” другим носителем, значительно отличается от исходного. В свою очередь, существенно изменяется структура уровней энергии носителей, которая будет значительно отличаться от уровней, получаемых в простых одночастичных расчетах. Было показано, в частности, что в структуре типа-II возможна эффективная локализация дырки, приводящая к изменению типа оптического перехода на тип-I [6]. При расчетах применялись различные подходы, как упрощенные, с модификацией потенциала только для дырки [4], так и с полным самосогласованным вариационным расчетом кулоновской задачи [6]. Сравнение расчетов с экспериментом показало хорошее согласие, что подтвердило правомерность подхода эффективного потенциала.

Для расчетов уровней энергии в структуре С мы учитывали сдвиги зоны проводимости и валентной зоны за счет упругих напряжений в слоях по стандартным формулам теории упругости (см. [14, 15]). Значения постоянных решетки  $a$  (0.6059 нм в  $\text{InAs}$  и 0.61037 нм в  $\text{ZnTe}$ ), деформационных потенциалов и упругих констант взяты из работы [14], в которой исследовалась магнитооптика в КЯ  $\text{ZnMnTe}/\text{ZnTe}$ . Отметим сразу, что наибольшее упругое напряжение (сжатие) испытывает КЯ (слой  $\text{ZnCdTe}$ ), что приводит к расщеплению уровней тяжелых и легких дырок на  $\sim 100$  мэВ. При этом тяжелые дырки являются основным состоянием валентной зоны, а КЯ имеет тип-I, несмотря на  $\Delta E_v < 0$ . Нелинейное изменение ширины запрещенной зоны  $E_g(x)$  с изменением концентрации  $x$  Cd или Mn рассчитывались по данным работы [16], в то время как  $a(x)$  линейно аппроксимировались. Изменения зонной энергии в ПМ слоях в магнитном поле учитывалось согласно формуле (1). Величина химического разрыва зон  $\Delta E_v$  на интерфейсах  $\text{ZnMnTe}/\text{ZnTe}$  принималась равной 1/3 от общей  $\Delta E_g$ , как было установлено в [14]. В то же время  $\Delta E_v(x) = x \cdot \Delta E_v$  на интерфейсе  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  была выбрана линейной функцией искомого параметра  $\Delta E_v$ , который варьировался для получения наилучшего согласия расчета с экспериментом.

Для учета влияния экситонных эффектов на уровни энергии электрона и дырки использовался подход работы [4] с пробной волновой функцией экситона в виде  $\psi_e(z_c)\psi_h(z_v)(2/\pi\lambda^2)^{1/2}e^{-\rho/\lambda}$ , где  $\psi_e(z_c)$  и  $\psi_h(z_v)$  – огибающие волновых функции электрона и дырки, соответственно,  $(2/\pi\lambda^2)^{1/2}e^{-\rho/\lambda}$  – множитель, учитывающий коррелированное движение электрона

и дырки в плоскости КЯ. На первом этапе решалось уравнение Шредингера для  $\psi_h(z_v)$  и находился уровень энергии дырки в потенциале, модифицированном кулоновским полем электрона (формула (7) в [4]). Полученный результат минимизировался по параметру  $\lambda$ . Таким образом учитывалась наиболее сильная чувствительность энергии дырки к модификации неглубокого потенциала в валентной зоне. На втором этапе учитывалось обратное влияние дырки на уровни энергии электрона.

Результаты расчетов дырочных состояний при  $B = 6$  Тл без учета экситонных эффектов и с их учетом, соответственно, приведены на рис. 4а,б для  $\Delta E_v = -80$  мэВ. Видно, что учет кулоновского поля электрона не только существенно изменяет вид потенциала, но также и саму волновую функцию. Сильное поднятие вверх валентной зоны в ПМ слоях (сравни с рис.1с) приводит к “расплыванию”  $\psi_h(z_v)$  в стороны от КЯ и ее проникновению в ПМ слой. В одночастичной картине (рис. 4а) изменения настолько существенны, что при  $B > 3$  Тл дырка преимущественно локализована в ПМ слоях и оптический переход в КЯ изменяется на тип-II. Согласно расчету, в этом случае энергия перехода в  $\sigma^+$ -поляризации должна существенно уменьшаться с ростом  $B$ , вслед за сужением  $E_g(B)$  в слоях  $\text{ZnMnTe}$ , что противоречит эксперименту. Напротив, при учете экситонных эффектов дырка локализована в КЯ во всем диапазоне полей (рис.4б). Тем не менее, существенное проникновение  $\psi_h(z_v)$  в ПМ слой (23% при  $B = 6$  Тл) объясняет падение интенсивности ФЛ в силу Оже-рекомбинации на Mn, несмотря на ее подавление с полем, а также значительную круговую поляризацию линии ФЛ, обусловленную спиновой релаксацией на ионах Mn.

Слабое увеличение энергии экситонного перехода  $E_X$  также находит свое объяснение в рамках данных расчетов. Отметим, что энергия связи экситона равна разности энергий носителей в одночастичном и кулоновски модифицированном потенциалах. С ростом поля имеет место конкуренция двух факторов: уменьшение  $E_X$  из-за общего движения потенциала валентной зоны вверх (в ПМ слоях) и ее рост при “расплывании” дырки за счет уменьшения энергии связи экситона (от 18.5 мэВ при  $B = 0$  Тл до 9.2 мэВ при  $B = 6$  Тл, согласно расчету).

Расчеты показали сильную чувствительность магнито-полевого поведения к параметру  $\Delta E_v$ . Так, при  $\Delta E_v = -100$  мэВ изменяется характер перехода от типа-I к типу-II при  $B > 2$  Тл, при этом дырка локализуется в ПМ слоях, а  $E_X$  уменьшается при дальнейшем росте поля (рис.4с,д). Для  $\Delta E_v = -60$  мэВ переход будет типа-I во всем диапазоне полей, но

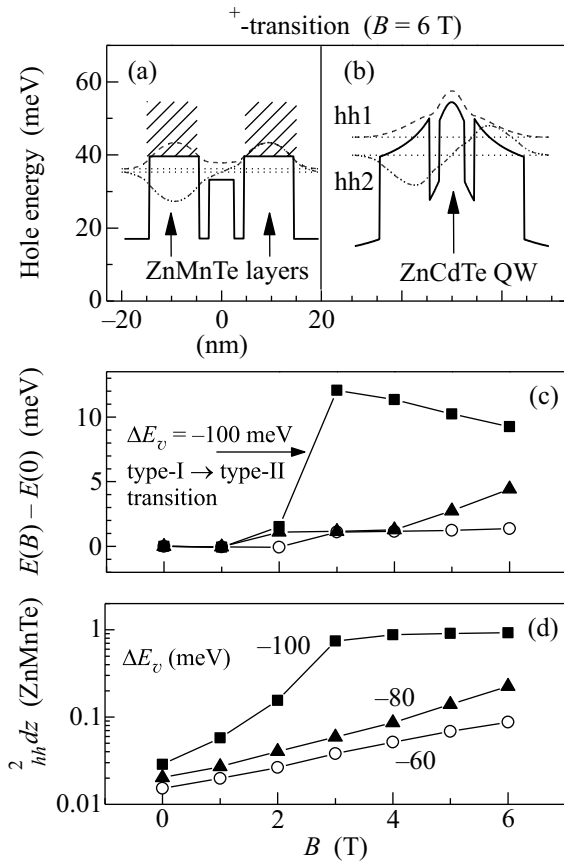


Рис.4. Зонная схема и волновые функции основного  $hh1$  (штриховая линия) и 1-го возбужденного  $hh2$  (штрихпунктирная линия) дырочных состояний в одночастичном (a) и кулоновски модифицированном (b) потенциале, отвечающем переходам в  $\sigma^+$ -поляризации при  $B = 6$  Тл. Расчет произведен для  $\Delta E_v = -80$  мэВ. Расчетные изменения (c) – энергии экситонного перехода  $E_X$  и (d) – степени локализации дырки в ПМ слоях для различных  $\Delta E_v$

все изменения незначительны:  $\Delta E_X < 1.5$  мэВ. Таким образом, сравнение эксперимента с расчетом позволяет сделать более определенное заключение о величине  $\Delta E_v = -80 \pm 20$  мэВ по сравнению с ранее известным значением  $-100 \pm 50$  мэВ [2].

В заключение отметим, что магнитооптические эффекты в ПМ структурах на основе гетеро-пары ZnTe/ZnCdMnTe с малой величиной химического разрыва валентной зоны могут существенно отличаться от обычно наблюдаемого эффекта гигантского спинового расщепления в других полупроводнико-

вых структурах. Определяющую роль в таких структурах играют эффекты кулоновского взаимодействия электрона и дырки, приводящие к значительной модификации зонного потенциала, “видимого” носителями, что, в свою очередь, непосредственно влияет на зависимость энергии квантоворазмерных уровней от магнитного поля. Кроме того, сравнение расчетов с экспериментом позволяет оценить величину химического разрыва зон для системы ZnTe/CdTe как  $\Delta E_v \approx -80$  мэВ, что хорошо соотносится с данными, полученными из исследований фотоэмиссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты # 07-02-01299, # 07-02-00980, и Программы ОФН РАН “Спинтроника”.

1. J. H. Chang, J. S. Song, K. Godo et al., Appl. Phys. Lett. **78**, 566 (2001).
2. T. M. Due, C. Hsu, and J. P. Faurie, Phys. Rev. Lett. **58**, 1127 (1987).
3. D. W. Nilas, H. Hochst, and D. Rioux, AIP Conf. Proc. **268**, 279 (1992).
4. P. Peyla, Y. Merle d'Aubigné, A. Wasiela et al., Phys. Rev. B **46**, 1557 (1992).
5. В. И. Козловский, В. Г. Литвинов, Ю. Г. Садофьев, ФТП **34**, 998 (2000).
6. J. Warnock, B. T. Jonker, A. Petrou et al., Phys. Rev. B **48**, 17321 (1993).
7. S. V. Ivanov, O. G. Lyublinskaya, Yu. B. Vasilyev et al., Appl. Phys. Lett. **84**, 4777 (2004).
8. C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).
9. J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
10. D. R. Yakovlev and K. V. Kavokin, Comments Condens. Matter Phys. **18**, 51 (1996).
11. A. V. Chernenko, P. S. Dorozhkin, V. D. Kulakovskii et al., Phys. Rev. B **72**, 045302 (2005).
12. D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela et al., Phys. Rev. B **63**, 085201 (2001).
13. J. Feldmann, G. Peter, E. O. Gobel et al., Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
14. P. J. Klar, J. R. Watling, D. Wolverson et al., Sem. Sci. Tech. **12**, 1240 (1997).
15. G. Hendorfer and J. Schneider, Sem. Sci. Tech. **6**, 595 (1991).
16. T. Li, H. J. Lozykowski, and J. L. Reno, Phys. Rev. B **46**, 6961 (1992).