

І.Д. Столярчук

Магнітооптичні властивості наночастинок магніторозчиненого напівпровідника CdMnTe, отриманих фізичними методами

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, 58012 вул. Коцюбинського, 2,
Чернівці, Україна, e-mail: istolychuk@ukr.net

В роботі наведено результати експериментального дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції наночастинок Cd_{1-x}Mn_xTe, отриманих методами імпульсного лазерного розпилення та механічного помолу, у зовнішньому магнітному полі. Проведені мікроструктурні дослідження за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) свідчать про отримання наночастинок, близьких за формою до сферичних. Спектри оптичного поглинання отриманих різними фізичними методами нанокристалів демонструють короткохвильовий зсув краю фундаментального поглинання, що зумовлено проявом квантово - розмірного ефекту. В зовнішньому магнітному полі край поглинання та максимум смуги фотолюмінесценції зміщуються в низько енергетичну область спектра, що зумовлено спин - спіновою обмінною взаємодією між d - електронами магнітних іонів Mn²⁺ та зонними носіями. Встановлена лінійна магнітопольова залежність зєсманівського зсуву максимуму смуги фотолюмінесценції, для нанокристалів із малим вмістом марганцю, свідчить про зростання ролі пар та антиферромагнітної взаємодії іонів магнітної підсистеми у наночастинках Cd_{1-x}Mn_xTe.

Ключові слова: Cd_{1-x}Mn_xTe, напівмагнітний напівпровідник, наночастинка, нанокристал, поглинання, фотолюмінесценція, ефект Зєсмана.

Стаття постуила до редакції 01.02.2015 ; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Інтенсивний розвиток сучасної нанофізики та наноелектроніки зумовлений не тільки дослідженням фундаментальних фізичних властивостей напівпровідникових наночастинок але й можливістю розробки на їх основі різноманітних електронних та оптоелектронних пристроїв [1, 2]. Ці багатообіцяючі практичні застосування привели до різноманіття розроблених технологічних методик синтезу напівпровідникових частинок, які дозволяють контролювано керувати формою та розмірами нанокристалів, задаючи таким чином необхідні властивості таких структур [3].

Додаткову функціональність у напівпровідникових наночастинках можна також отримати завдяки впровадженню в їх кристалічну ґратку домішкових атомів. Серед таких досліджень наноструктури на основі напівпровідників A^{II}B^{VI} із впровадженими іонами 3d-перехідних елементів (Mn, Co, Ni тощо) особливо перспективні для відгалужень електроніки, які отримали назву спинтроніки [4, 5] та сонотроніки [6]. Головною особливістю даних матеріалів, що отримали назву магніторозчинених напівпровідників, є прояв сильної s, p - d обмінної взаємодії зонних носіїв із магнітними

іонами, що призводить до великого зєсманівського розщеплення зонних та екситонних станів, гігантського магнітооптичного ефекту Фарадея [7] та формування магнітних поляронів [8]. Очевидно, що при переході від об'ємних кристалів до квантово-розмірних структур на їх основі, згадані магнітооптичні властивості зазнають трансформації завдяки співіснуванню квантово-розмірного ефекту та обмінних взаємодій.

В даній роботі представлені результати експериментального дослідження спектрів магнітопоглинання та магнітофотолюмінесценції наночастинок Cd_{1-x}Mn_xTe, отриманих різними фізичними методами.

І. Експериментальна частина

В останні роки значна увага в технології синтезу низько вимірних структур напівпровідників присвячена вдосконаленню відомих та пошуку нових фізичних методів їх одержання. Одним із таких методів є лазерне розпилення. Характерною особливістю даної методики є її простота, багатогранність та відсутність хімічних реагентів та іонів у кінцевому продукті [9]. Для одержання нанокристалів Cd_{1-x}Mn_xTe (із вмістом магнітної

компоненти $x \leq 0,25$) методом лазерного розпилення використовувався ексимерний XeCl лазер (тип лазера Lambda Physik LPX 315). Довжина хвилі лазерного випромінювання складала $\lambda = 308$ нм. Лазер працював у імпульсно-періодичному режимі і тривалість імпульсів складала $\tau = 30$ нс. Частота імпульсів становила $\nu = 10$ Гц. Потужність лазерного випромінювання складала 6 Дж/см². Лазерний промінь падавав на поверхню мішені під кутом 45 град., а місце його падіння на поверхню було дещо зміщеним по відношенню до геометричного центру мішені. Для забезпечення однорідності умов, мішень оберталася з частотою 3 Гц. Мішень і підкладки розміщувались у камері, виготовленої з нержавіючої сталі, що вакуумувалась до залишкового тиску 10^{-7} Торр за допомогою турбомолекулярного насосу. В якості підкладок використовувався кристалічний сапфір або скло, а їх температура задавалась в межах від 20°C до 300°C . У даній методиці використовувались два типи мішеней. В першому випадку одна половина мішені заповнювалась монокристалічним $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, а друга - пластинкою SiO_2 . Процес напилення здійснювався таким чином, що лазерний промінь почергово скеровувався то на одну, то на другу половину мішені. В другому випадку використовувалась складна композиційна мішень і здійснювалось одночасне випаровування напівпровідникового та діелектричного матеріалів [10].

Іншим фізичним методом, який застосовувався в даній роботі, був метод механічного помолу попередньо вирощених об'ємних кристалів. Процес відбувався в кульовому млині, виготовленому із сталі. Діаметр кульок, виготовлених з цього ж матеріалу, становив 5 мм. Співвідношення між вагою кульок та вагою вихідного матеріалу становило $10:1$. Процес механічного помолу тривав від 1 до 120 годин. Впродовж періоду одержання наночастинок проводився відбір зразків для проведення електронографічних та оптичних досліджень. В якості полімер-стабілізатора отриманих колоїдних розчинів наночастинок, в обох випадках, додавався технологічно чистий желатин та полівініловий спирт.

При одержанні напівпровідникових наноструктур першочергове значення має дослідження і контроль їх розмірних та структурних характеристик. Для проведення мікροструктурних досліджень отриманих наночастинок був використаний метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) за допомогою мікроскопа Tescna Osiris X-FEG TEM з роздільною здатністю $0,136$ нм, результати якого представлені на рис. 1. Проведений аналіз свідчить про розкид за розмірами отриманих нанокристалів.

Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції реєструвались за допомогою спектрофотометричної установки, яка включає дифракційний монохроматор МДР-23 зі змінними дифракційними ґратками, фотоелектричні помножувачі для різних спектральних ділянок в діапазоні довжин хвиль $200 - 1200$ нм, комп'ютеризовану систему для реєстрації

спектральних залежностей та криостати для охолодження та підтримання температури зразка в інтервалі $1,6 - 300$ К. Збудження фотолюмінесценції здійснювалось аргонним лазером з енергією випромінювання $3,6$ еВ та номінальною потужністю випромінювання в 10 мВт. Дослідження проводились в стаціонарних магнітних полях до 7 Тл та імпульсних магнітних полях до 20 Тл.

II. Основні результати

Найбільш яскраво особливості магніторозчинених напівпровідників та квантово-розмірних структур на їх основі проявляються при прикладенні зовнішнього магнітного поля [8]. Магніто - оптична спектроскопія є чутливим методом дослідження локально намагніченої підсистеми іонів Mn^{2+} , а також взаємодії локалізованих спінів із електронами та дирками зони провідності та валентної зони. На рис. 2 представлено спектр поглинання наночастинок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отриманих методом механічного помолу у зовнішньому магнітному полі. Відсутність прояву екситонної структури та "розмитість" краю фундаментального поглинання зумовлені значним розкидом нанокристалів за розмірами, що підтверджується

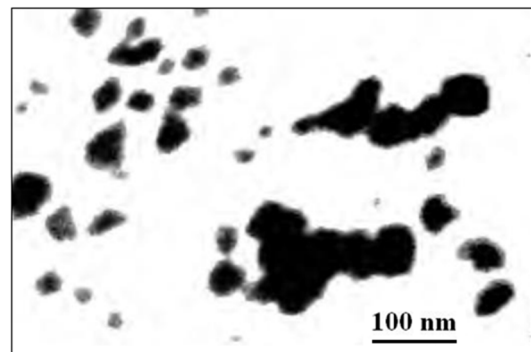


Рис. 1. ТЕМ зображення наночастинок CdMnTe у матриці полівінілового спирту, отриманих методом механічного помолу.

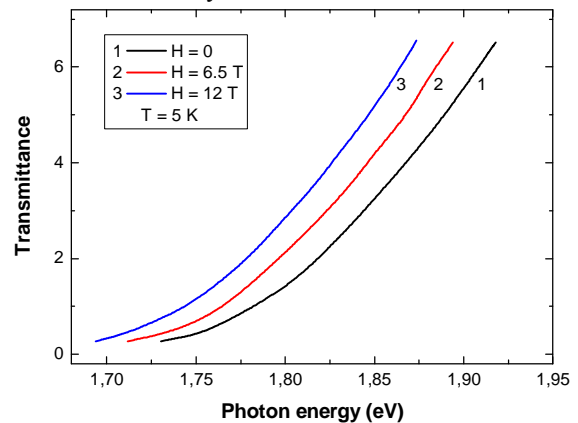


Рис. 2. Спектр магнітопоглинання нанокристалів $\text{Cd}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{Te}$ при $T = 5$ К: 1- $H = 0$; 2- $H = 6,5$ Тл; 3- $H = 12$ Тл.

результатами електроннографічних досліджень (рис. 1). В цілому, край фундаментального поглинання виявився зміщеним в короткохвильову ділянку спектру в порівнянні із об'ємними кристалами, що зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту. При зростанні напруженості зовнішнього магнітного поля спостерігається збільшення зсуву краю поглинання в довгохвильову область спектра. Таке зміщення краю фундаментального поглинання в зовнішньому магнітному полі обумовлене обмінною взаємодією зонних носіїв з магнітними іонами Mn^{2+} , яку можна представити як для об'ємних кристалів так і для квантово-розмірних структур на їх основі виразом [11, 12]:

$$\Delta E_{Zeem} = g_{eff} m_B H + x_{eff} \langle S_z \rangle N_0 (a - b) \quad (1)$$

де a - інтеграл потенціальної обмінної взаємодії електронів з іонами Mn^{2+} , відносно слабкої та феромагнітної (в той же час, у квантово-розмірних структурах НМН, даний інтеграл може вносити вклад і в кінетичну частину обмінної взаємодії [13]); b - інтеграл кінетичної обмінної взаємодії джок із іонами Mn^{2+} , яка є доміантною та антиферомагнітною; x_{eff} - ефективна молярна концентрація іонів марганцю і $\langle S_z \rangle$ - температурно- та магнітозалежна термодинамічно середня проекція спінів іонів марганцю в напрямку прикладеного зовнішнього магнітного поля (осі z), яку можна представити наступним чином:

$$\langle S_z \rangle = -\frac{5}{2} \left[\frac{\bar{x}}{x} \right] B_{5/2}(y) - \frac{1}{2} P_p \sum_n \left[1 + \exp \left[g_{Mn} m_B (B_n - B) / kT \right] \right]^{-1} \quad (2)$$

$$y = 5\mu_B B / k(T+T_0) \quad (3)$$

де \bar{x} - ефективна молярна концентрація іонів марганцю, $B_{5/2}(y)$ - функція Бріллюена з індексом $5/2$, T_0 - феноменологічна температура антиферомагнітної взаємодії між найближчими іонами Mn^{2+} , g_{Mn} - g - фактор спектроскопічного розщеплення d - електронів Mn , P_p - ймовірність утворення пар Mn^{2+} , B - зовнішнє магнітне поле.

У бінарному напівпровіднику типу $A^{II}B^{VI}$, чи в наночастинках на їх основі ($x_{eff} = 0$) і зєманівське розщеплення визначається виключно першим доданком в рівнянні (1), в якому враховуються внутрішні g - фактори Ланде електрона і дирки. Із введенням магнітної домішки у напівпровідник, тобто при $x_{eff} > 0$, другий доданок в рівнянні (1) відіграє вирішальну роль, змінюючись пропорційно x_{eff} , $\langle S_z \rangle$ та $N_0(\alpha - \beta)$, що призводить до зміни знаку та величини Зєманівського розщеплення. Найбільш виразно це проявляється при дослідженні спектрів

фотолюмінесценції у зовнішньому магнітному полі.

При прикладенні зовнішнього магнітного поля, в спектрах фотолюмінесценції нанокристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ спостерігається довгохвильовий зсув смуги випромінювання та зменшення її півширини (з 23,6 меВ ($B = 0$ Тл) до 12,3 меВ ($B = 7$ Тл) для концентрації магнітної компоненти $x = 15\%$ (рис. 3). Проведені аналогічні дослідження для нанокристалів $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$, отриманих методом лазерного розпилення, при однаковому енергетичному положенні екситонного переходу, демонструють подібну картину. Спостерігається зсув структури у низькоенергетичну область та зменшення півширини смуги, яке складає 7,6 меВ. Зменшення концентрації магнітної компоненти в об'ємі нанокристалів приводить до зменшення півширини смуги випромінювання (півширина смуги для наночастинок $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$ ($B = 0$ Тл) складає 19,3 меВ, що на 4,3 меВ менше ніж для нанокристалів $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$).

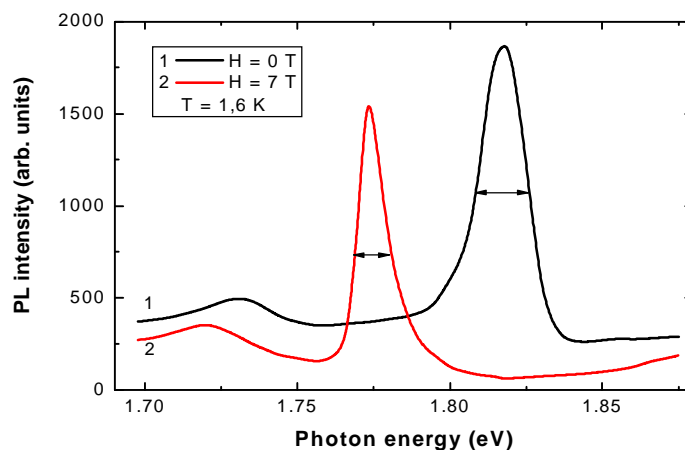


Рис. 3. Спектр фотолюмінесценції наночастинок $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$, отриманих методом механічного помолу, у зовнішньому магнітному полі

Така поведінка зумовлена зменшенням ефективної кількості іонів Mn^{2+} , що містяться в об'ємі наночастинок і взаємодіють з екситонами та добре узгоджується із результатами, отриманими для структур магніторозчинених напівпровідників різної розмірності [7]. Виявлене зменшення ширини смуги люмінесценції у зовнішньому магнітному полі, може бути доказом подавлення магнітного полярону як для об'ємних магніторозчинених напівпровідників [14] так і для наноструктур [15].

Проведені дослідження магнітопольової залежності спектрів поглинання та фотолюмінесценції (рис. 4) демонструють трансформацію поведінки магнітної підсистеми іонів Mn^{2+} у об'ємі наночастинок. При малих концентраціях домішки ($x \leq 0,05$) магнітопольова залежність зееманівського зсуву носить лінійний характер, що є свідченням зростання антиферромагнітної взаємодії між іонами Mn^{2+} у об'ємі нанокристалу ($d-d$ обмін) а також локалізованих спінів Mn^{2+} із дирками валентної зони в квазінульвимірних структурах магніторозчинених напівпровідників і добре узгоджується із результатами теоретичних розрахунків [16]. При подальшому збільшенні вмісту марганцю поведінка магнітної підсистеми стає подібною до об'ємних кристалів та квазідвовимірних структур. Зростання $p-d$ обмінної взаємодії призводить до зростання внутрішнього ефективного магнітного поля та середньої намагніченості підсистеми. Таке зростання приводить до максимальної спінової поляризації дірок і викликає поляризацію магнітних моментів іонів Mn^{2+} , що призводить до спостережаного на рис. 5 ефекту насичення в магнітопольовій залежності.

Ще одна цікава особливість була виявлена при дослідженні інтенсивності фотолюмінесценції для двох різних напрямків поляризації: σ^+ та σ^- . В зовнішньому магнітному полі ($B = 7$ Тл) не можна встановити повну поляризацію переходу p (рис. 5), як це спостерігається для об'ємних кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, для яких ступінь поляризації $p = 1,0$ [17]. В загальному випадку, ступінь поляризації задається рівнянням:

$$p = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)} \quad (4)$$

де $I(\sigma^+)$ – виміряна інтенсивність в напрямку σ^+ , $I(\sigma^-)$ – інтенсивність в напрямку σ^- . Проведені для наночастинок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ із концентрацією марганцю в межах $0,05 \leq x \leq 0,15$ експериментальні дослідження дають ступінь поляризації $p \approx 0,6$. Подібна тенденція зменшення ступеня поляризації спостерігалась експериментально як для колоїдних розчинів наночастинок $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [18, 19] так і для нанокристалів, отриманих методом молекулярно-пучкової епітаксії [20]. Така поведінка зумовлена механізмом екситонної спин-граткової релаксації, який зростає при зростанні спин-спінової обмінної взаємодії [19, 21] у квазінульвимірних структурах магніторозчинених напівпровідників.

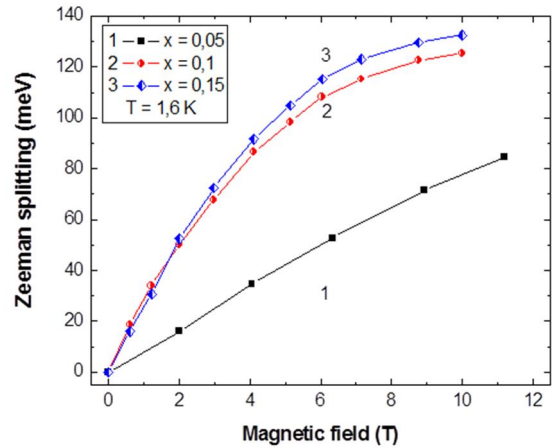


Рис. 4. Магнітопольова залежність зееманівського розщеплення для наночастинок $Cd_{1-x}Mn_xTe$: 1 - $x = 0,05$; 2 - $x = 0,1$; 3 - $x = 0,15$.

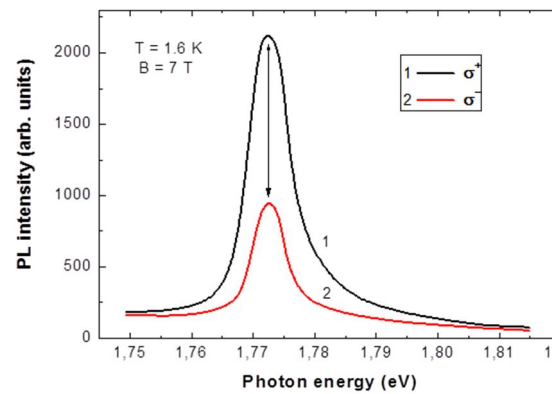


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції наночастинок $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te$ для двох різних напрямків поляризації у зовнішньому магнітному полі 7 Тл: 1 - σ^+ ; 2 - σ^-

Висновки

Проведені дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції наночастинок магніторозчиненого напівпровідника $Cd_{1-x}Mn_xTe$ у зовнішньому магнітному полі дозволили зробити наступні висновки:

Край фундаментального поглинання нанокристалів виявився зміщеним у високоенергетичну область спектру в порівнянні із об'ємними кристалами, що зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту.

Встановлено лінійний характер магнітопольової залежності максимуму смуги фотолюмінесценції для нанокристалів із концентрацією магнітної домішки до 5 %, що свідчить про зростання ролі пар та антиферромагнітної взаємодії між іонами марганцю.

Виявлено зменшення ступеня поляризації для двох різних напрямків поляризації що пов'язане із особливостями спин-граткової релаксації, яка зростає при зростанні спин-спінової обмінної взаємодії у наноструктурах магніторозчиненого напівпровідника $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Столярчук І.Д. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри фізики напівпровідників та наноструктур..

- [1] S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel, Al.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris, *Nature* 436, 91 (2005).
- [2] X. Michalet, F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li;G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S.Gambhir, S. Weiss, *Science* 307, 538 (2005).
- [3] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (2001), 596 p.
- [4] D.J. Norris, N.Yao, F.T.Charnock, T.A. Kennedy, *Nano Lett.* 1, 3 (2001).
- [5] P.I. Archer, S.A. Santangelo, D.R. Gamelin, *Nano Lett.* 7, 1037 (2007).
- [6] J. Kobak, T. Smolenski, M. Goryca, M. Papaj, K. Gietka, A. Bogucki, M. Koperski, J.-G. Rousset, J. Suffczynski, E. Janik, M. Nawrocki, A. Golnik, P. Kossacki & W. Pacuski, *Nat. Commun.* 5, 3191 (2014).
- [7] P. I. Nikitin, A.I. Savchuk, *Soviet Physics Uspekhi* 33(11), 974 (1990).
- [8] J.A. Gaj, J. Kossut (eds), *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors* (Springer, 2011).
- [9] P. Liu, H. Cui, C. X. Wang and G. W. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 3942 (2010).
- [10] A.I. Savchuk, I.D. Stolyarchuk, S.V. Medynskiy, V.I. Fediv, Y.O. Kandyba, A. Perrone, P.I. Nikitin, *Materials Science and Engineering: C* 15(1), 79 (2001).
- [11] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64, R29 (1988).
- [12] R. Beaulac, P.I. Archer, X. Liu, S. Lee, G.M. Salley, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, D.R. Gamelin, *Nano Lett.* 8, 1197 (2008).
- [13] L. Besombes, Y. Le'ger, L. Maingault, D. Ferrand and H. Mariette, J. Cibert, *Physical Review Letters* 93 (20), 207403 (2004).
- [14] J. J. Zayhowski, R.N. Kershaw, D. Ridgley, *Phys.Rev.B* 35, 6950 (1987).
- [15] K. Bhattacharjee, C. Benoit a` la Guillaume, *Phys. Rev. B* 55, 10613 (1997).
- [16] J.M. Pientka, R. Oszwałdowski, A.G. Petukhov, J.E. Han, and Igor Zutic, *Phys. Rev. B* 86, 161403(R) (2012).
- [17] I.A. Merkulov, D.R. Yakovlev, A. Keller, W. Ossau, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, *Physical Review Letters* 83, 1431 (1999).
- [18] R. Beaulac, P.I. Archer, S.T. Ochsenein, and Daniel R. Gamelin, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3873 (2008).
- [19] C. Gould, A. Slobodskyy, D. Supp, T. Slobodskyy, P. Grabs, P. Hawrylak, F. Qu, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, *Physical Review Letters* 97, 017202 (2006).
- [20] A. Chernenko, P. Dorozhkin, V. Kulakovskii, A. Brichkin, S. Ivanov, A. Toropov, *Phys. Rev B* 72(4), 045302 (2005).
- [21] R. Beaulac. P.I. Archer, X. Liu, S. Lee, G.M. Salley, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, and D.R. Gamelin, *Nano Lett.* 8 (4), 1197 (2008).

I.D. Stolyarchuk

Magneto-Optical Properties of CdMnTe Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles Prepared by Physical Methods

*Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University, 2 Kotsubynskiy str, 58012, Chernivtsi, Ukraine,
e-mail: istolyarchuk@ukr.net*

Nanoparticles of Cd_{1-x}Mn_xTe have been studied by optical absorption and photoluminescence in applied magnetic field. The pulsed laser deposition technique and ball milling were used for fabrication of the samples of diluted magnetic semiconductor nanocrystals. The performed transmission electron microscopy (TEM) analysis suggests of spherical shape of nanostructures. In optical absorption spectra of the Cd_{1-x}Mn_xTe nanoparticles short wavelength shift of the absorption edge due to confinement effect has been observed. In magnetic field shifts of the absorption spectra and maximum of the peak of photoluminescence towards long wavelength was observed due to the strong spin-exchange interaction between band carriers and magnetic ions. The linear magnetic field dependence of the Zeeman shifts of the maximum of photoluminescence for nanoparticles with low mangan content suggest of increase of the role pairs and antiferromagnetic interaction between Mn²⁺ ions

Keyword: Cd_{1-x}Mn_xTe, diluted magnetic semiconductor, nanoparticle, nanocrystal, absorption, photoluminescence, Zeeman effect.