文章编号：1000-5773(2011)05-0385-05

$Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 超晶格材料中 Mn^{2+} 的压力光谱研究*

王文杰[1]，邓加军[1]，丁　琨[2]

(1.华北电力大学数理学院，北京　102206；
2.中国科学院半导体研究所，超晶格和微结构国家重点实验室，北京　100083)

摘要：采用压力光谱技术在低温下观测到了 Mn^{2+} 离子的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁，该谱线在 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 超晶格样品中有不同的压力行为，体材料中其压力系数为－42.4 peV/Pa，超晶格中为－29.5 peV/Pa。用晶体场理论计算得到体材料 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 中 Mn^{2+} 离子 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 谱线的压力系数为－38.3 peV/Pa，与实验结果基本一致。结合材料中发光峰积分强度随压力的变化关系进行分析，证实 Mn^{2+} 离子的发光性质主要与其近邻的晶体场环境有关。

关键词：$ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$；压力光谱；$Mn^{2+}$ 的发光性质
中图分类号：O521.2；O472.3　　**文献标识码**：A

1　引　言

$A^{\text{Ⅱ}}_{1-x}Mn_xB^{\text{Ⅵ}}$ 型宽禁带稀磁半导体材料因其独特的物理性质[1]，不仅在光发射器件上应用前景广阔[2-3]，而且在近几年发展起来的自旋电子学的研究中也占有极其重要的地位[4-5]。局域的 Mn^{2+} 的 d 电子和基质 sp 带电子的交换相互作用导致了材料中电子能级大的 Zeeman 劈裂，这种对自旋依赖属性的选择放大使得一些新的效应脱颖而出，像巨法拉第旋转、磁场诱发的金属－绝缘体转变和束缚磁极子的形成等[6-8]。此外，Mn 离子还作为高效的电致发光中心，使 $A^{\text{Ⅱ}}_{1-x}Mn_xB^{\text{Ⅵ}}$ 半导体材料在光学平板显示上得到了广泛的应用。随着材料生长技术的发展，人们成功地制备了异质结、量子阱和超晶格等结构的稀磁半导体材料[9-10]。这种新的材料体系显示了与体材料不同的电子属性，如在 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 超晶格材料中，它的发光强度是体材料的 1 500 倍[11]。

Mn 离子的掺入对体材料物理特性的改变起到了重要的作用，因此了解 Mn 离子在材料中的作用以及对能带结构的影响，是改善材料性能并最终实现其在器件上应用的关键。本研究通过压力光谱的方法，研究了体材料 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和对称超晶格材料 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 中 Mn 离子发光峰的压力行为，利用晶体场理论计算了加压条件下材料能带结构和应力的变化。结合材料中发光峰积分强度随压力的变化关系进行分析，证实 Mn^{2+} 离子的发光性质主要与其近邻的晶体场环境有关。造成体材料和超晶格材料发光性质有较大差异的原因之一是能带结构的变化；另一个重要的内在因素是稀磁超晶格半导体材料中层间晶格失配所造成的大的应力作用。

2　样品和实验

样品是利用分子束外延(MBE)的方法生长的，在[001]方向的 GaAs 衬底上首先生长约 500 nm 厚

* **收稿日期**：2010-08-24；**修回日期**：2011-01-04
基金项目：国家自然科学基金面上项目(61076117)；中央高校基本科研业务费专项资金资助(11ML33)
作者简介：王文杰(1979—)，男，博士，讲师，主要从事半导体材料光学性质的研究. E-mail：wwj2008@ncepu.edu.cn

的 ZnSe 缓冲层，然后生长 20 个周期的 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 超晶格，阱和垒的厚度都为 6 nm。作为参照样品，在同一系统中生长了 ZnSe 和 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 外延层样品，它们的厚度约 1 μm。样品中的 Mn 组分由 X 射线衍射和 X 射线能谱确定，材料生长的具体过程可参看文献[12]。在压力实验中，先把样品背面的 GaAs 衬底减薄至约 20 μm 厚，再切成 100 μm×100 μm 大小的薄片；然后装入金刚石对顶砧(DAC)的样品室内，保持样品外延层面处于激发光源的入射方向，同时在样品室中放入一小块红宝石；最后在液氮温度下给样品室中充入液氩作为传压介质，最高可产生 13～14 GPa 的高压。每次实验中所加压力的大小通过测量红宝石 R_1 线随压力的移动进行定标。每次加压均在室温下进行，以保证压室中始终处于最佳的静压条件。

压力光谱在配有显微光路的 HRD1 双光栅单色仪上测量，激发光源为 325 nm 的 He-Cd 激光器，功率为 30 mW。闭循环液氦制冷的真空室可使样品的温度最低达到 10 K 左右，信号由水冷的 GaAs 阴极光电倍增管探测，光子计数器记录。数据的采集和分析由 Jobin-Yvon 的 SPECTRALINK 系统控制完成。

3 实验结果和分析

在测量常压下 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 超晶格样品的光致发光谱时，除了观测到高能端的紫外峰外，还看到一个宽的黄光带，它的能量位置在约 2.1 eV 处，与其它研究小组[13-15]所报道的结果相比较，我们同样认为这个发光峰应该是 Mn^{2+} 的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁发光。图 1 和图 2 给出的是两个样品中该发光峰的压力行为。随着压力的增大，Mn^{2+} 的发光峰逐渐向低能方向移动，它的峰型基本不变，几乎不受压力的影响。用(1)式对实验中得到的压力和峰值能量关系进行拟合

$$E(p) = E_0 + \alpha p + \beta p^2 \tag{1}$$

式中：E_0 为未加压时材料的能隙大小，p 为所加压力，α 和 β 分别是一阶和二阶压力系数。由于本实验中得到的 β 值远小于 α 值，所以认为这时压力和峰值能量之间的关系是线性的，得到 Mn^{2+} 在 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$和超晶格 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 中的压力系数 α 分别为－42.4 和－29.5 peV/Pa。Tuchman 得到 9 K 时 ZnSe/ZnMnSe 超晶格中不同 Mn 浓度的压力系数 $\alpha \approx -32$ peV/Pa[13]，而且可以看到浓度越低压力系数越小。在 Mn 的浓度 $x=0.23$ 时，Mn^{2+} 发光峰的压力系数值和我们的超晶格样品的压力结果几乎相等。Arora 得到 295 K 时体材料 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}Se$ 的压力系数约－30 peV/Pa[14]，这比我们所得到的体材料 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 的压力系数要小，也许实验温度和 Mn 浓度的不同是导致它们间有较大差异的重要因素。与超晶格相比，Mn^{2+} 的谱线在体材料中红移的速度更快，表明它的发光主要与材料中的晶体场有关，周围环境的变化即晶体场的变化更容易使材料的光学性质受到影响。

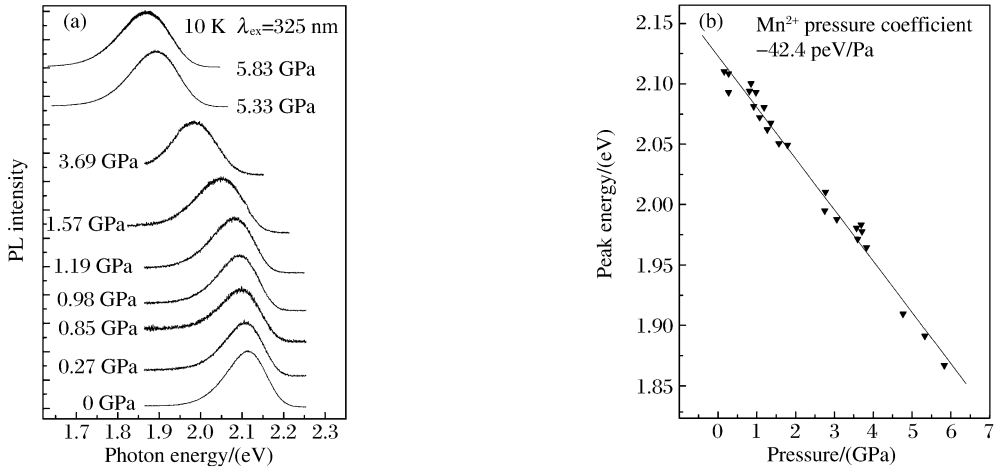


图 1 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 中 Mn^{2+} 的(a)PL 谱随压力增加的变化情况以及(b)相应的峰值能量对压力的依赖关系

Fig. 1 (a) The PL spectra of Mn^{2+} at different pressures in $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ and (b) the corresponding pressure dependence of the PL peak positions

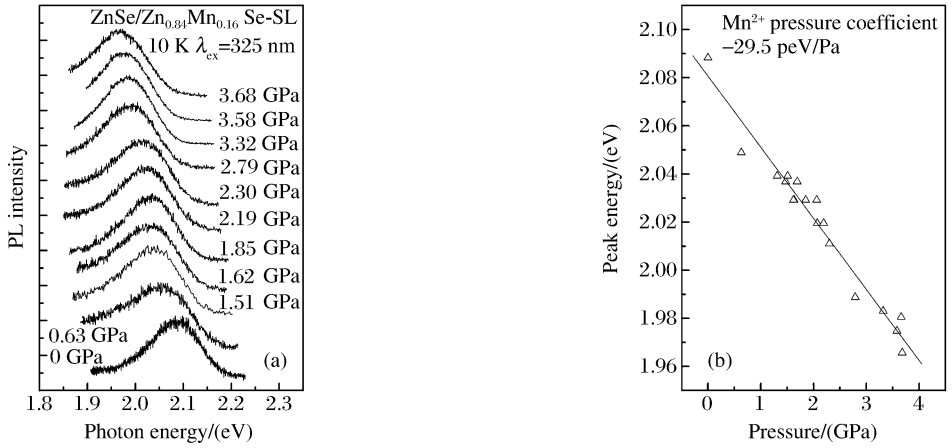


图 2 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 超晶格中 Mn^{2+} 的(a) PL 谱随压力增加的变化情况
以及(b) 相应的峰值能量对压力的依赖关系

Fig. 2 (a) The PL spectra of Mn^{2+} at different pressures in $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ and (b) the corresponding pressure dependence of the PL peak positions

图 3 比较了 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和超晶格 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 样品中 Mn^{2+} 发光峰的积分强度与压力的关系。在本实验的压力范围内，从图 3 中可以看到在体材料中随着压力的增大，Mn^{2+} 的发光强度逐渐增强，而在超晶格中它的发光强度却受压力的影响较小。GaAs 衬底在压力大于 4.13 GPa 后变为了间接带半导体材料[16]，体材料在压力增加到约 6 GPa 后，Mn^{2+} 的发光强度仍然趋于增强，这排除了 GaAs 对 Mn^{2+} 发光强度的影响；在超晶格中当压力接近 4 GPa 时 GaAs 带边峰刚好移动到 650 nm 附近，Mn^{2+} 发光强度在一定程度上的增大是由于两者强度叠加的缘故。Tuchman[13] 的研究指出，在 $ZnSe/Zn_{1-x}Mn_xSe$超晶格材料中，随着 Mn 浓度 x 和压力的增加，引起 Mn^{2+} 发光强度突然下降的原因可能是相变或能带交叉。在我们的实验中，超晶格中 Mn^{2+} 的发光强度几乎不受压力的影响，$ZnSe/Zn_{1-x}Mn_xSe$超晶格材料中位于 2.814 eV 处的束缚激子峰则在压力增加到约 4 GPa 后基本消失，文献[13]的研究结果显示，Mn 浓度 x 值越小，超晶格 $ZnSe/Zn_{1-x}Mnx Se$ 的相变压力越大。因此，当压力增加到约 3.8 GPa 时，发光峰的消失不可能是由相变引起的。

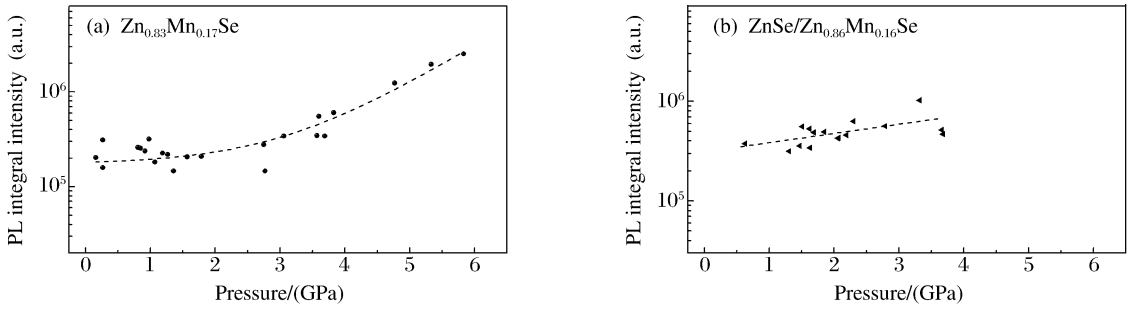


图 3 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 中 Mn^{2+} 发光峰的积分强度随压力增加的变化情况

Fig. 3 The pressure dependence of PL integral intensity of Mn^{2+} for $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ and $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$

根据晶体场理论[17]，计算了体材料 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 的压力系数。Mn^{2+} 的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁能可以由(2)式谱项计算得到

$$E^{4}{}_{T_1} - E^{6}{}_{A_1} = 10B + 5C - 10D_q \tag{2}$$

式中：B 和 C 是 Racah 参数，D_q 为晶体场强度。Ves 等人[18] 利用吸收光谱研究了 $x = 0.15$ 的 $Zn_{1-x}MnxSe$体材料中 $^4A_1$、$^4E \rightarrow {}^6A_1$（Mn^{2+} 的 $d \rightarrow d$ 跃迁）谱线的压力行为，得到它的压力系数为

−20 peV/Pa，该谱线与晶体场强度 D_q 无关，因此它的谱项为

$$E^{4}A_1,^{4}E - E^{6}A_1 = 10B + 5C \tag{3}$$

对于 Mn^{2+}，一般可取 $C/B=4.5$[19]，对(3)式两边取压力的微分，把该谱线的压力系数−20 peV/Pa 代入，得到 $dB/dp=-0.65$ peV/Pa。在前面的压力实验中，得到零压下 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 中 Mn^{2+} 发光峰的峰值能量为 2.123 eV。对于 Mn 掺杂的Ⅱ-Ⅵ族材料，晶体场强度 D_q 可取 45 meV[20]。把峰值能量代入(2)式，得到 $B=66$ meV。Ves 等人[21]给出 Mn^{2+} 的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁峰的压力系数表达式为

$$\frac{dE}{dp} = -10\frac{dD_q}{dp} + (E_0 + 10D_q)\frac{1}{B}\frac{dB}{dp} \tag{4}$$

式中：E_0 是零压下的峰值能量，很明显该式描述了压力对 Mn^{2+} 离子周围晶体场的影响。方程中的第一项表示晶体场强度随压力的变化，在晶体点阵离子模型中，$D_q \propto 1/R^5$，R 是 Mn 和 Se 之间的距离[22]，则 $\frac{dD_q}{D_q} \propto \frac{-5dR}{R} \propto -\frac{3}{5}\frac{dV}{V}$，因此第一项可变形为

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)^1 = -10\frac{dD_q}{dV}\frac{dV}{dp} = -\frac{50D_q}{3}\left(-\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}\right) = -\frac{50}{3}kD_q \tag{5}$$

式中：$k=1.733\times10^{-11}$ Pa^{-1}，为 ZnMnSe 的体压缩系数。由于所研究的材料相同，所以可以把由文献和上述计算所得的参数 E_0、B、dB/dp、D_q 以及 dD_q/D_q 代入(4)式，得到 ZnMnSe 的压力系数为−38.3 peV/Pa，与实验结果基本一致。

4 结 论

利用低温压力光谱的方法研究了 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和超晶格 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 样品的光学性质。在 325 nm 的激发条件下，测量样品在 10 K 时的压力光谱，通过最小二乘法拟合实验数据得到 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$和超晶格 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 样品中 Mn^{2+} 发光峰的压力系数分别为−42.4 和−29.5 peV/Pa。在 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 和超晶格 $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ 样品中观测到的 Mn^{2+} 离子的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁有不同的压力行为，体材料中它的峰值随压力增加红移得较快，峰值强度随压力增加逐渐增强；但在超晶格中它的发光峰随压力的增加，红移速度较慢，而且其发光强度几乎不受压力的影响。用晶体场理论计算体材料 $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ 中 Mn^{2+} 离子 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 谱线的压力系数，理论与实验结果基本一致。

References:

[1] Furdyna J K. Diluted Magnetic Semiconductors: Issues and Opportunities [J]. J Vac Sci Technol A, 1986, 4: 2002-2009.

[2] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M, et al. Blue-Green Laser Diodes [J]. Appl Phys Lett, 1991, 59(11): 1272-1274.

[3] Jeon H, Ding J, Patterson W, et al. Blue-Green Injection Laser Diodes in (Zn, Cd)Se/ZnSe Quantum Wells [J]. Appl Phys Lett, 1991, 59: 3619-3621.

[4] Ueda S, Sekiyama A, Iwasaki T, et al. Electronic Structures and p-d Exchange Interaction of Mn-Doped Diluted Magnetic Semiconductors [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 205206-205213.

[5] McNorton R D, Schuler T M, MacLaren J M, et al. Systematic Trends of First-Principles Electronic Structure Computations of $Zn_{1-x}A_xB$ Diluted Magnetic Semiconductors [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 075209-075219.

[6] Kullendorf N, Hök B. Temperature Independent Faraday Rotation Near the Band Gap in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [J]. Appl Phys Lett, 1985, 46(11): 1016-1018.

[7] Anderson J R, Johnson W B, Stone D R. Transverse Magnetoresistance and Hall Effect in Wide-Gap, P-Type $Hg_{1-x}Mn_xTe$ [J]. J Vacuum Sci Technol A: Vacuum, Surfaces, Films, 1983, 1(3): 1761-1764.

[8] Dietl T, Spalek J. Effect of Fluctuations of Magnetization on the Bound Magnetic Polaron: Comparison with Experiment [J]. Phys Rev Lett, 1982, 48: 355-358.

[9] Harris K A, Hwang S, Lansari Y, et al. Growth and Properties of Dilute Magnetic Semiconductor Superlattices

Containing $Hg_{1-x}Mn_xTe$ [J]. Appl Phys Lett, 1986, 49: 713-715.

[10] Chu X, Sivananthan S, Faurie J P. $Hg_{1-x}Mn_xTe$-CdTe Superlattices Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 1987, 50: 597-599.

[11] Kolodziejski L A, Bonsett T C, Gunshor R L, et al. Molecular Beam Epitaxy of Diluted Magnetic Semiconductor ($Cd_{1-x}Mn_xTe$) Superlattices [J]. Appl Phys Lett, 1984, 45: 440.

[12] Jin C X, Zhang B P, Ling Z, et al. Growth and Optical Characterization of Diluted Magnetic Semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xSe$/ZnSe Strained-Layer Superlattices [J]. J Appl Phys, 1997, 81(8): 5148.

[13] Tuchman J A, Sui Z F, Kim S, et al. Photoluminescence of ZnSe/ZnMnSe Superlattices under Hydrostatic Pressure [J]. J Appl Phys, 1993, 73: 7730-7738.

[14] Arora A K, Suh E-K, Debska U. Raman-Scattering Study of the High-Pressure Phase Transition in $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 2927-2932.

[15] Lee Y R, Ramdas A K, Aggarwal R L. Origin of the Mn^{2+} Optical Transition in Mn-Based Ⅱ-Ⅵ Diluted Magnetic Semiconductors [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 7383-7385.

[16] Marriette H, Wolford D J, Bradley J A. Time Decays of Donor-Bound Excitons in GaAs under Pressure-Induced Γ-X Crossover [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 8373-8378.

[17] Griffith J S. The Theory of Transition Metal Ions [M]. London: Cambridge University Press, 1971.

[18] Ves S, Strössner K, Gebhardt W, et al. Optical Absorption in Cubic $Zn_{1-x}Mn_xSe$ under Hydrostatic Pressure [J]. Solid State Commun, 1986, 57(5): 335-338.

[19] House G L, Drickamer H G. High Pressure Luminescence Studies of Localized Excitations in ZnS Doped with Pb^{2+} and Mn^{2+} [J]. J Chem Phys, 1977, 67: 3230-3237.

[20] Becker W M. Band Structure and Optical Properties of Wide-Gap $A^{Ⅱ}_{1-x}Mn_xB^{Ⅵ}$ Alloys at Zero Magnetic Field [J]. Semiconductors and Semimetals, 1988, 25: 35-72.

[21] Ves S, Strössner K, Gebhardt W, et al. Absorption Edge of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ under Hydrostatic Pressure [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 4077-4082.

[22] Tanabe Y, Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions Ⅰ [J]. J Phys Soc Jpn, 1954, 9: 753-766.

Study on Photoluminescence of Mn^{2+} in $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ and $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ Superlattics under Pressures

WANG Wen-Jie[1], DENG Jia-Jun[1], Ding Kun[2]

(1. *School of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Beijing* 102206, *China*;
2. *State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100083, *China*)

Abstract: The photoluminescence of Mn^{2+} in $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ and $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ superlattics was investigated at different pressures. The $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transition of Mn^{2+}, which shows different pressure dependence in bulk materials and superlattics, was observed. The pressure coefficients obtained from them are -42.4 and -29.5 peV/Pa, respectively. The theoretical calculation for pressure coefficient of the emissions in $Zn_{0.83}Mn_{0.17}Se$ gave the result -38.3 peV/Pa, which is almost consistent with experiment. Further analysis of pressure dependence for emission intensity confirms that the emission characteristic of Mn^{2+} was mainly affected by near crystal field . Their different properties mainly root in different band structures and strains in $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$ superlattics.

Key words: $ZnSe/Zn_{0.84}Mn_{0.16}Se$; pressure spectrum; photoluminescence of Mn^{2+}