

## Люминесценция структур ZnMnTe/ZnMgTe и CdMnTe/CdMgTe с различными параметрами квантовых ям

© В.Ф. Агекян<sup>†</sup>, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, G. Karczewski\*

НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504 Санкт-Петербург, Россия

\* Institute of Physics Polish Academy of Science,  
02-668 Warsaw, Poland

(Получена 19 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Исследована низкотемпературная люминесценция структур с квантовыми ямами ZnMnTe/ZnMgTe и CdMnTe/CdMgTe с различными ширинами квантовых ям и концентрациями марганца при плотностях мощности оптического возбуждения  $10^4 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. В результате насыщения нижайшего возбужденного состояния <sup>4</sup>T<sub>1</sub> 3d-оболочки марганца становятся актуальными переходы в более высокие состояния, вследствие чего внутрицентровая люминесценция ионов Mn<sup>2+</sup> деградирует при высоких уровнях возбуждения. Одновременно происходит зависящее от температуры насыщение основной полосы *e1hh1* излучения экситонов квантовой ямы и появление полосы *e2hh2*. По мере усиления оптического возбуждения изменяется форма контура внутрицентральной люминесценции ионов Mn<sup>2+</sup>, что связано с более быстрым насыщением возбужденных состояний интерфейсных ионов. Для структур CdMnTe/CdMgTe установлено влияние ширины квантовых ям и концентрации марганца на распределение интенсивности излучения между экситонами квантовой ямы, экситонами барьера и 3d-оболочкой Mn<sup>2+</sup>.

### 1. Введение

Исследования оптическими методами структур с пониженной размерностью, одним из компонентов которых является разбавленный магнитный полупроводник (РМП), интенсивно развиваются в последние десятилетия. Двумерные структуры I и II типов с РМП обладают специфическими магнитными и магнитооптическими свойствами, которые делают их существенным объектом для спинтроники и практических приложений. Наиболее активно изучаются низкоразмерные структуры типа ZnMnTe/ZnMgTe, CdMnTe/CdMgTe и другие квантовые системы на основе группы II–VI, содержащие двухвалентный марганец. В таких структурах изучены магнитооптические эффекты, в том числе трансформация структур первого типа во второй [1], и образование магнитного полярона. Внутрицентровая 3d-люминесценция марганца (LMn<sup>2+</sup>) подробно исследована в объемных кристаллах и в квантовых точках РМП соединений II–VI [2,3], однако особенности излучательной релаксации электронного и внутриионного возбуждений в 2D-структурах с квантовыми ямами (КЯ), где в области 2 эВ наблюдается полоса LMn<sup>2+</sup>, изучены недостаточно. Требуется подробного рассмотрения процесс переноса энергии от распространенных электронных состояний барьера и КЯ в недостроенные электронные оболочки магнитных ионов в 2D-структурах с РМП. Необходимым условием этого переноса является сохранение общего момента системы. На эффективность переноса влияют внешние поля, расщепляющие уровни электронных зон, экситонов и ионов Mn<sup>2+</sup>, а также температура, уровень возбуждения и другие факторы [4,5]. При низких темпе-

ратурах и слабом возбуждении заселяются лишь нижние подуровни расщепления, что уменьшает число разрешенных комбинаций для переходов между электронно-дырочными состояниями зон и 3d-состояниями марганца (подавление магнитным полем оже-рекомбинации экситонов). Дополнительными причинами блокирования переноса энергии в 3d-оболочку магнитного иона являются уменьшение радиационного времени жизни экситонов КЯ при их сжатии магнитным полем, а также ослабление локализации экситонов вследствие подавления полем магнитного полярона.

На реальное строение структур с КЯ на основе кристаллов группы II–VI существенно влияет диффузия ионов в направлении роста, для исследования которой магнитные атомы могут использоваться как зонд. Диффузия марганца через интерфейс из магнитного слоя в немагнитный увеличивает концентрацию одиночных ионов Mn<sup>2+</sup>. Это приводит к усилению парамагнетизма системы и ослаблению переноса возбуждения по 3d-оболочкам, что экспериментально проявляется как увеличение магнитного сдвига экситонных полос излучения и изменение кинетики затухания LMn<sup>2+</sup> [6–8].

В данной работе рассмотрено и интерпретировано влияние уровня оптического возбуждения на экситонную и внутриионную излучательную рекомбинацию в структурах с КЯ Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te/Zn<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>Te и Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te/Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>y</sub>Te с различными ширинами КЯ и концентрациями магнитной компоненты. Некоторые сведения об оптических свойствах таких структур были приведены в работе [9]. Подробные данные о параметрах объемных твердых растворов ZnMnTe и ZnMgTe и их спектрах люминесценции в зависимости от соотношения относительных концентраций катионов содержатся в работах [10,11].

<sup>†</sup> E-mail: avf@VA4678.spb.edu

## 2. Экспериментальные детали

Серия структур, содержащих около ста периодов  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{1-y}Mg_yTe$ , выращена методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках из полупроводникового арсенида галлия с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ . Изучены образцы со следующими параметрами КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ :  
образец 1 — ширина КЯ  $L_z = 7$  монослоев (МС),  $x = 0.2$ ;

образец 2 —  $L_z = 26$  МС,  $x = 0.2$ ;

образец 3 —  $L_z = 7$  МС,  $x = 0.03$ ;

образец 4 —  $L_z = 26$  МС,  $x = 0.03$ .

Ширина барьеров  $Zn_{1-y}Mg_yTe$  во всех образцах составляет 46 МС,  $y = 0.35$ . Тем же методом были выращены периодические структуры с КЯ  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$  со следующими параметрами КЯ:

образец 5 —  $L_z = 7$  МС,  $x = 0.40$ ;

образец 6 —  $L_z = 26$  МС,  $x = 0.40$ ;

образец 7 —  $L_z = 13$  МС,  $x = 0.35$ .

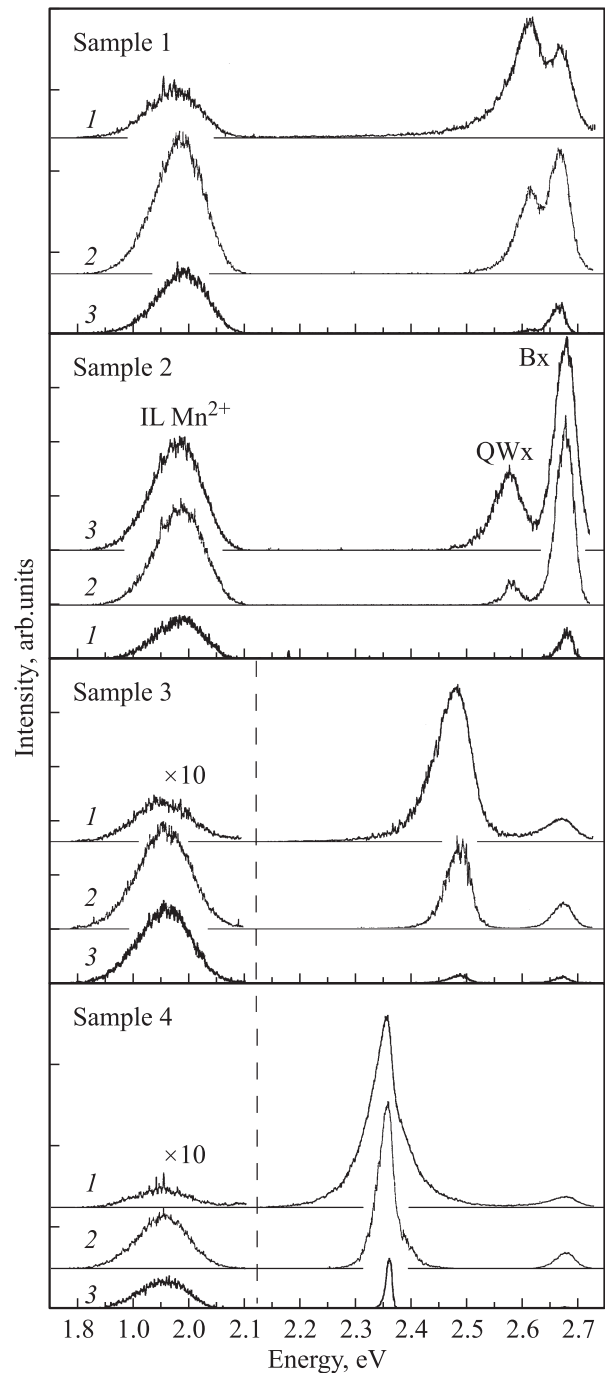
Ширина барьеров  $Cd_{1-y}Mg_yTe$  во всех образцах составляет 46 МС,  $y = 0.45$ .

Спектры люминесценции регистрировались при температурах 4 и 50 К с возбуждением надбарьерным непрерывным и импульсным лазерами с плотностью мощности возбуждения  $W_0$  до  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

## 3. Результаты и их обсуждение

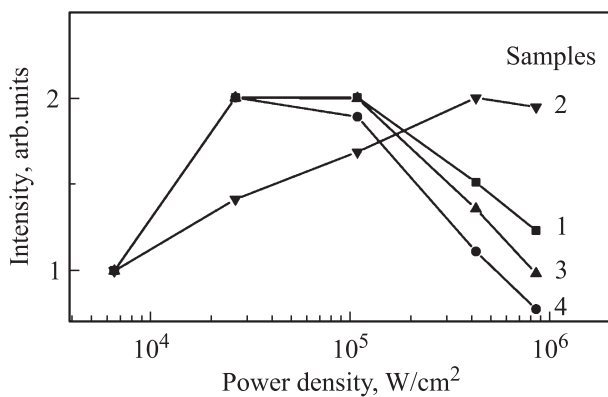
Спектры люминесценции, приведенные на рис. 1, показывают, что в изученных структурах есть 3 канала излучательной рекомбинации — экситон барьера, экситон КЯ и  $3d$ -оболочка ионов марганца. Соотношение между этими каналами определяется параметрами структуры, плотностью мощности излучения и температурой.

В образце 1 при низком уровне возбуждения излучение экситона КЯ (переход  $e1hh1$ ) относительно слабо, но при  $W_0 = 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> оно уже превосходит по интенсивности излучение экситона барьера. По мере роста  $W_0$   $ILMn^{2+}$  усиливается, насыщается и даже заметно ослабляется при значениях  $W_0$ , близких к максимальному (рис. 2). В образце 2 при слабом возбуждении люминесценция экситона КЯ почти полностью подавлена, с ростом  $W_0$  она усиливается, но остается слабее люминесценции барьера.  $ILMn^{2+}$  насыщается, но ее существенного ослабления даже при предельных значениях  $W_0$  не происходит (рис. 2). В образцах 3 и 4 излучение экситонов КЯ при максимальном возбуждении на порядок сильнее излучения экситонов барьера, и при изменении  $W_0$  в интервале  $10^5$ – $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> наблюдается сильное ослабление  $ILMn^{2+}$ . Таким образом, излучение экситона КЯ преобладает в образцах 3 и 4 с низким содержанием марганца. При увеличении уровня возбуждения канал релаксации экситонов КЯ с переносом энергии на ионы  $Mn^{2+}$  при  $x = 0.03$  легко насыщается, и концентрация экситонов КЯ быстро нарастает.



**Рис. 1.** Люминесценция структур  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{1-y}Mg_yTe$  (образцы 1–4) при плотностях мощности возбуждения  $W_0$ , равных  $10^4$  (1),  $10^5$  (2) и  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (3). Bx — экситон барьера, QWx — экситон квантовой ямы,  $ILMn^{2+}$  — внутрицентральной переход  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  в  $3d$ -оболочке марганца.  $T = 4$  К.

Волновые функции  $3d$ -оболочки локализованы и слабо перекрываются с волновыми функциями экситона барьера. По этой причине перенос энергии происходит последовательно по схеме экситон барьера → экситон КЯ →  $3d$ -оболочка  $Mn^{2+}$ . Слабая относительно полосы  $ILMn^{2+}$  интенсивность экситонной люминесценции



**Рис. 2.** Зависимости интегральной интенсивности полосы внутрицентральной люминесценции ионов марганца  $\text{II Mn}^{2+}$  в  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$  (образцы 1–4) от плотности мощности возбуждения  $W_0$  при  $T = 4$  К. Интенсивность  $\text{II Mn}^{2+}$  принята за единицу для всех образцов при  $W_0 = 0.7 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. Сплошные линии проведены для лучшего зрительного восприятия.

КЯ при низких уровнях возбуждения указывает на то, что излучательное время жизни экситона много больше характерного времени переноса его энергии в  $3d$ -оболочку марганца при условии, что большая доля ионов  $\text{Mn}^{2+}$  находится в невозбужденном состоянии. Это подтверждается кинетическими измерениями — при слабом возбуждении время затухания экситонной люминесценции в КЯ  $\text{ZnTe}$  на порядок больше, чем в КЯ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  уже при  $x = 0.03$  (1 и 0.2 нс соответственно). С ростом  $W_0$  безызлучательный канал релаксации в  $3d$ -оболочку сужается, и происходит сверхлинейное усиление экситонного излучения из КЯ.

Остановимся на зависимости интенсивности  $\text{II Mn}^{2+}$  от уровня оптической накачки (рис. 1 и 2). При возбуждении  $3d$ -оболочки ион  $\text{Mn}^{2+}$  переходит из основного состояния  ${}^6A_1$  в состояние  ${}^4T_1$ . Кинетика затухания  $\text{II Mn}^{2+}$  показывает, что время жизни нижайшего возбужденного состояния  ${}^4T_1$  составляет десятки микросекунд [2] (переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  и обратный переход запрещены в дипольном приближении). Это способствует быстрому насыщению люминесценции марганца при его низкой концентрации. В этом случае играют роль не только малое число ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , но и отсутствие ионного переноса внутрицентрального возбуждения. Основным механизмом перехода  $3d$ -оболочки в состояние  ${}^4T_1$  является передача энергии от зонных состояний, поскольку коэффициент поглощения света  $3d$ -оболочкой на частоте возбуждения на порядки меньше в сравнении с межзонным поглощением.

Излучение барьерного экситона происходит из локализованных состояний, ширина полосы люминесценции определяется флуктуациями случайного потенциала твердого раствора  $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ . В КЯ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  к неоднородному уширению этого типа добавляются уширения, связанные с образованием магнитного поля-

рона [12,13] и флуктуациями ширины КЯ. Последний вклад тем значительнее, чем уже КЯ. При слабом непрерывном возбуждении полоса излучения экситона КЯ в образце 4 с  $L_z = 26$  МС и низкой концентрацией марганца имеет ширину 0.015 эВ. В образце 3 с той же концентрацией марганца и  $L_z = 7$  МС полоса экситона КЯ вдвое шире. Оценки показывают, что монослойные флуктуации ширины КЯ с  $L_z = 7$  МС в структуре  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}/\text{Zn}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Te}$  приводят к квантово-размерному сдвигу уровней энергии на 0.15 эВ. Отсюда следует, что в образце 3 флуктуации потенциала твердого раствора  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$  и монослойные флуктуации ширины КЯ дают приблизительно одинаковый вклад в неоднородное уширение полосы экситона.

Когда большая часть ионов марганца находится в долгоживущем нижайшем возбужденном состоянии  ${}^4T_1$ , становится актуальным получение ионом второй порции энергии, переводящей его в более высокое возбужденное состояние. Далее возможна передача энергии зонным состояниям с возвращением иона  $\text{Mn}^{2+}$  в основное состояние  ${}^6A_1$ . Такой процесс исключает ион из участия во внутрицентровом излучении, и этим можно объяснить деградацию  $\text{II Mn}^{2+}$  при больших значениях  $W_0$ . Ион, находящийся в состоянии  ${}^4T_1$ , может получить вторую порцию энергии от соседнего возбужденного иона (процесс типа up-conversion) или от экситона КЯ. Наблюдение значительной деградации  $\text{II Mn}^{2+}$  в КЯ с низкой концентрацией марганца, где ион-ионная миграция возбуждения маловероятна, указывает на то, что основным источником получения ионом марганца второй порции энергии являются зонные состояния.

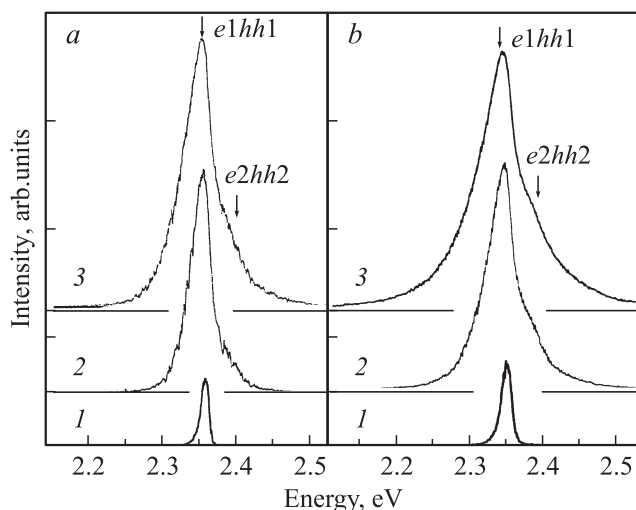
Максимумы полосы  $\text{II Mn}^{2+}$  в образцах 1, 2 и 3, 4 различаются по энергии на 0.05 эВ вследствие разной величины кристаллического поля в КЯ  $\text{Zn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{Te}$  и  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ . Обращает на себя внимание то, что в образцах с  $L_z = 7$  МС максимум  $\text{II Mn}^{2+}$  сдвигается с ростом  $W_0$  в сторону меньших энергий, тогда как в широких КЯ с  $L_z = 26$  МС этого не наблюдается (рис. 1). Это можно объяснить более интенсивным переносом энергии на ионы марганца, расположенные на интерфейсах, вследствие того что волновые функции их  $3d$ -оболочек перекрываются с волновыми функциями барьерных экситонов. Эта особенность интерфейсных ионов приводит к более быстрому насыщению и деградации их люминесценции. Интерфейсные ионы находятся в более слабом кристаллическом поле, так как поле в КЯ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  сильнее, чем в барьере  $\text{Zn}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Te}$ . Благодаря этому именно люминесценция интерфейсных ионов формирует высокоэнергетическое крыло полосы  $\text{II Mn}^{2+}$ . Деформация контура  $\text{II Mn}^{2+}$  при росте  $W_0$  заметнее проявляется в узкой КЯ, поскольку доля интерфейсных атомов при  $L_z = 7$  МС в 5 раз больше, чем при  $L_z = 26$  МС.

Причиной температурного тушения полосы  $\text{II Mn}^{2+}$  является усиление миграции  $3d$ -возбуждения по ионам марганца, что увеличивает вероятность безызлучательных процессов (up conversion, тушение на дефектах).

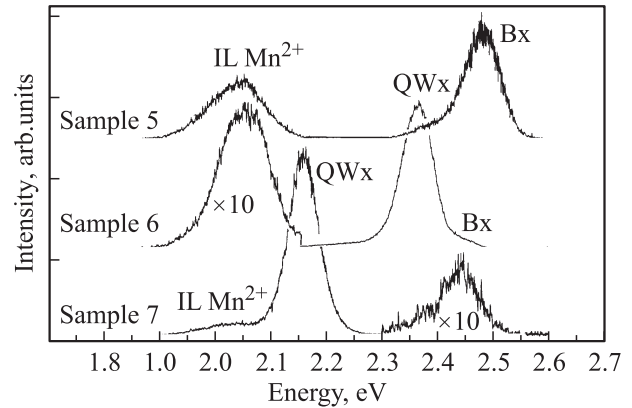
Ослабление  $ILMn^{2+}$  в образце 1 происходит значительно быстрее, чем в образце 2, вследствие того что в узкой КЯ возбуждение с большей вероятностью достигает интерфейса, в области которого сосредоточены дефекты, на которых происходит диссипация энергии  $3d$ -оболочки. В образцах 3 и 4 температурные зависимости тушения полосы  $ILMn^{2+}$  мало отличаются друг от друга — миграция возбуждения по ионам марганца при  $x = 0.03$  слаба, и ширина КЯ не имеет существенного значения.

Наиболее сильно с ростом  $W_0$  экситонная люминесценция КЯ трансформируется в образце 4. Наряду с насыщением и ослаблением  $ILMn^{2+}$  появляется коротковолновая компонента в излучении экситона КЯ, энергетическое положение которой соответствует переходу  $e2hh2$ . Обращает на себя внимание то, что интенсивность полосы  $e2hh2$  растет значительно быстрее при 50 К по сравнению с 4 К (рис. 3). Это свидетельствует об увеличении излучательного времени жизни  $\tau_R$  экситона  $e1hh1$  с ростом температуры, что наблюдалось ранее в КЯ на основе кристаллов группы III–V [14–17], где в КЯ с шириной от 20 до 30 МС значение  $\tau_R$  возрастает на порядок при изменении температуры от 10 до 100 К. Основной причиной температурного роста  $\tau_R$  может быть уменьшение доли экситонов, вовлеченных в бесфоновую излучательную рекомбинацию, т. е. обладающих малыми импульсами.

Приведенные на рис. 4 спектры структур с КЯ  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$  демонстрируют характерные случаи распределения интенсивности излучения между экситоном барьера, экситоном КЯ и  $ILMn^{2+}$ . В образце 5 экситон барьера слабо релаксирует в КЯ, и люминесценция экситона КЯ проявляется как слабое плечо на низко-



**Рис. 3.** Полосы излучения экситонов КЯ в образце 4  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{1-y}Mg_yTe$ , соответствующие переходам между первыми и вторыми уровнями размерного квантования. *a* —  $T = 4$  К,  $W_0 = 1.0 \cdot 10^4$  (1),  $2.2 \cdot 10^5$  (2) и  $1.1 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (3); *b* —  $T = 50$  К,  $W_0 = 0.7 \cdot 10^4$  (1),  $1.5 \cdot 10^5$  (2) и  $0.7 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (3).



**Рис. 4.** Спектры люминесценции структур  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$  (образцы 5–7) при  $T = 4$  К (обозначения соответствуют рис. 1).

энергетическом крыле полосы люминесценции барьера, при этом насыщение  $ILMn^{2+}$  не достигается даже при максимальном значении  $W_0$ . В образце 6 с широкими КЯ, напротив, релаксация возбуждения в КЯ эффективна, так что слабое излучение экситона барьера наблюдается как хвост интенсивной полосы экситона КЯ. С ростом  $W_0$  в образце 6, несмотря на высокую концентрацию марганца в КЯ, наблюдаются насыщение и ослабление  $ILMn^{2+}$ , так что ее интенсивность приблизительно одинакова при  $W_0$ , равном  $10^4$  и  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. В образце 7 ширина КЯ такова, что уровень экситона КЯ совпадает с порогом возбуждения  $3d$ -оболочки  $Mn^{2+}$ , расположенным около 2.16 эВ. В этой ситуации  $ILMn^{2+}$  слаба, поскольку передача энергии экситона КЯ в  $3d$ -оболочку марганца малоэффективна.

## Список литературы

- [1] L.H. Bai, Z.H. Chen, F.Z. Wang, S.H. Huang et al. *J. Luminesc.*, **119–120**, 541 (2006).
- [2] V.F. Agekyan, *Phys. Status Solidi*, **44**, 2013 (2002).
- [3] A. Bol, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B*, **58**, R15997 (1998).
- [4] M. Nawrocki, Yu.G. Rubo, J.P. Lascaray, D. Coquillat. *Phys. Rev. B*, **52**, R2241 (1995).
- [5] K. Shibata, E. Nakayama, I. Souma, A. Murayama, Y. Oka, *Phys. Status Solidi B*, **229**, 473 (2002).
- [6] I.I. Reshina, S.V. Ivanov, I.V. Sedova, S.V. Sorokin. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 075 029 (2008).
- [7] Park, T.C. Jones, S. Schon, W. Tong, M. Chaichimansur, B.K. Wagner, C.J. Summers. *J. Cryst. Growth*, **184–185**, 1123 (1998).
- [8] V.F. Agekyan, P.O. Holz, G. Karczewski, V.N. Kats, E.S. Moskalenko, A.Yu. Serov, N.G. Filisofov. *Semiconductors*, **45**, 1301 (2011).
- [9] V.F. Agekyan, I. Akai, N.G. Filisofov, T. Karasawa, G. Karczewski, A.Yu. Serov, N.N. Vasil'ev. *Phys. Status Solidi B*, **244**, 3265 (2007).
- [10] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki, J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.*, **91**, 2859 (2002).

- [11] W.T. Shih, W.C. Chiang, C.S. Yang, M.C. Kuo, W.C. Chou. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2446 (2002).
- [12] V.F. Agekyan, A.Yu. Serov. *Phys. Status Solidi*, **32**, 1951 (1990).
- [13] G. Mackh, W. Ossau, D.R. Yakovlev, A. Waag, T. Lits, G. Landwehr. *Sol. St. Commun.*, **88**, 199 (1993).
- [14] J. Feldman, G. Peter, E.O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxson, R.J. Elliott. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2337 (1987).
- [15] L.C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani. *Sol. St. Commun.*, **77**, 641 (1991).
- [16] H. Jeong, I.-J. Lee, J.-C. Seo, M. Lee, D. Kim, S.-J. Park, S.-H. Park, U. Kim. *Sol. St. Commun.*, **85**, 111 (1993).
- [17] V.F. Agekyan, Yu.A. Stepanov, I. Akai, T. Karasawa, L.E. Vorob'ev, D.A. Firsov, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, Zeilmeyer, S. Schmidt, S. Hanna, E. Zibik. *Semiconductors*, **38**, 565 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

### **Luminescence from ZnMnTe/ZnMgTe and CdMnTe/CdMgTe structures with various quantum well parameters**

V.F. Agekyan, A.Yu. Serov, N.G. Filozofov,  
G. Karczewski\*

Fock Institute of Physics,  
St. Petersburg State University,  
198504 St. Petersburg, Russia

\* Institute of Physics Polish Academy of Science  
02-668 Warsaw, Poland

**Abstract** Low temperature luminescence of the quantum-well structures ZnMnTe/ZnMgTe and CdMnTe/CdMgTe with various manganese concentrations and quantum well widths are studied at the excitation levels ranging from  $10^4$  to  $10^6$  W · cm<sup>-2</sup>. It is established that the intracenter luminescence of Mn<sup>2+</sup> ions degrades drastically under the strong optical pumping as a result of the saturation of the lowest excited state <sup>4</sup>T<sub>1</sub> followed by the transitions to the higher states. The saturation of the *e1hh1* quantum well exciton transition and appearance of *e2hh2* emission band are observed simultaneously. The changes in the Mn<sup>2+</sup> emission contour under the strong optical excitation are characterized by the specific properties of the manganese interface ions. The effect of quantum well width and manganese concentration on the luminescence intensities of the barrier exciton, quantum well exciton and Mn<sup>2+</sup> is shown for the CdMnTe/CdMgTe structures.