

03,08

## Температурные свойства внутрицентральной люминесценции ионов $Mn^{2+}$ в разбавленных магнитных полупроводниках и гетероструктурах на их основе

© В.Ф. Агекян<sup>1</sup>, А.Ю. Серов<sup>1</sup>, Н.Г. Философов<sup>1</sup>, G. Karczewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Physics, Polish Academy of Science, Warsaw, Poland

E-mail: vfag@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 20 мая 2015 г.)

Интенсивность внутрицентральной люминесценции ионов марганца (ВЛ  $Mn^{2+}$ ) в разбавленных магнитных полупроводниках группы II–VI слабо изменяется в интервале температур 5–60 К, однако дальнейший рост температуры приводит к быстрому тушению люминесценции. Существует мнение, что резкое изменение температурной зависимости ВЛ  $Mn^{2+}$  около 60 К связано с дисторсией анионного тетраэдра, в центре которого находится ион марганца. В настоящей работе исследованы температурные и кинетические свойства ВЛ  $Mn^{2+}$  при различных уровнях оптического возбуждения в объемных кристаллах РМП и структурах с квантовыми ямами на их основе. Установлено, что тушение ВЛ  $Mn^{2+}$  определяется кооперативным процессом (up-conversion), эффективность которого возрастает при усилении миграции и увеличении концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , находящихся в возбужденном состоянии.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 11.37.646.2013.

### 1. Введение

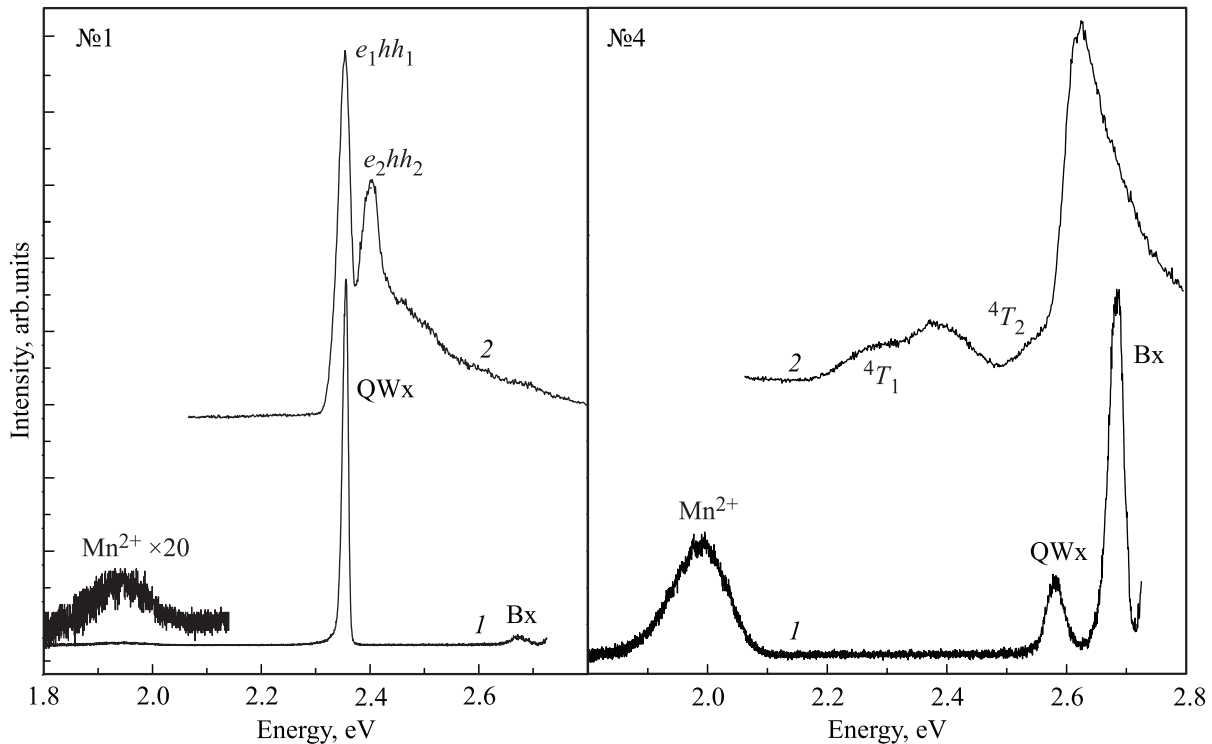
Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе кристаллов II–VI с частичным замещением катионов атомами марганца обладают сильными магнитными свойствами и специфическим излучательным механизмом, связанным с оптическими переходами в 3d-оболочке двухвалентного иона марганца. Внутрицентральная люминесценция ионов  $Mn^{2+}$  (ВЛ  $Mn^{2+}$ ) в объемных РМП и наногетероструктурах на их основе исследовалась в многочисленных работах, где анализировался ее спектр, кинетические и температурные свойства, а также их зависимость от концентрации марганца и уровня оптического возбуждения [например, [1–6]]. Интерес к ВЛ  $Mn^{2+}$  продиктован тем, что она позволяет изучать миграцию внутрицентрального возбуждения в кристаллах, измерять температурную зависимость постоянной решетки и величины кристаллического поля [5,6], исследовать перенос энергии между зонными электронными состояниями и 3d-оболочкой ионов переходной группы, а также влияние на перенос внешних полей [7–9]. Возбуждение иона  $Mn^{2+}$  (переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ) уменьшает его магнитный момент с 5/2 до 3/2, при этом изменяются обменные взаимодействия и внутреннее поле парамагнетика. Таким образом, имеет место фотоиндуцированное изменение магнитных и магнитооптических свойств РМП.

Одной из отличительных особенностей ВЛ  $Mn^{2+}$  в наиболее изученном РМП  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  является ее быстрое ослабление при температурах выше 60 К. Существует мнение, что в области 60 К происходит дисторсия

тетраэдра, образованного ионами  $Te^{2-}$ , в центре которого находится ион  $Mn^{2+}$ . Результатом дисторсии является такое изменение конфигурационных координат, которое делает возможным переход иона  $Mn^{2+}$  из возбужденного состояния  ${}^4T_1$  в основное состояние  ${}^6A_1$  безызлучательным способом. Этот механизм впервые был предложен в работе [10]. Другой причиной температурного тушения ВЛ  $Mn^{2+}$  может быть усиление миграции внутрицентрального возбуждения, которая повышает вероятность его безызлучательной диссипации. Целью настоящей работы является исследование этого вопроса на основе измерения температурных и кинетических характеристик ВЛ  $Mn^{2+}$  в объемных кристаллах РМП и гетероструктурах с квантовыми ямами (КЯ) на их основе.

### 2. Экспериментальные детали

Объектами исследования являются гетероструктуры с КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$ ,  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  и объемные кристаллы  $Cd_{0.2}Mn_{0.8}Te$ ,  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Se$ . Гетероструктуры  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образцы № 1–4) имеют следующее строение: на подложке GaAs  $\langle 100 \rangle$  сформирован буферный слой, на котором выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МПЭ) 40 периодов КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ /барьерный слой  $Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$ . Эти образцы различаются толщиной  $L_z$  КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  и концентрацией марганца: № 1:  $L_z = 26$  монослоев (мл),  $x = 0.03$ ; № 2:  $L_z = 7$  мл,  $x = 0.03$ ; № 3:  $L_z = 26$  мл,  $x = 0.20$ ; № 4:  $L_z = 7$  мл,  $x = 0.20$ . Экситонные спектры образцов № 1–4 исследованы в работе [11]. Гетерострук-



**Рис. 1.** Спектры люминесценции (1) и спектры возбуждения внутрицентральной люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  (2) в структурах с КЯ  $\text{Zn}_{1-x}\text{MnTe}_x/\text{Zn}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Te}$  (образцы № 1 и 4).  $\text{Mn}^{2+}$  — внутрицентровая люминесценция иона  $\text{Mn}^{2+}$ ,  ${}^1T_4$  и  ${}^2T_4$  — переходы в возбужденные состояния иона  $\text{Mn}^{2+}$ , QWx и Bx — люминесценция экситонов КЯ и барьерного слоя,  $e_1hh_1$   $e_2hh_2$  — переходы между уровнями размерного квантования в КЯ образца № 1.  $T = 5$  К.

тура  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}/\text{Cd}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$  (образец № 5) выращена методом МПЭ на буферном слое, сформированном на подложке GaAs (100), она содержит 100 периодов, толщина КЯ  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  составляет 7 нм. Толщина барьерных слоев в образцах № 1–5 равна 46 нм.

Слой  $\text{Cd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Te}$  (образец № 6) толщиной 1 мкм выращен методом МПЭ, объемный кристалл  $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Se}$  (образец № 7) выращен методом Бриджмена.

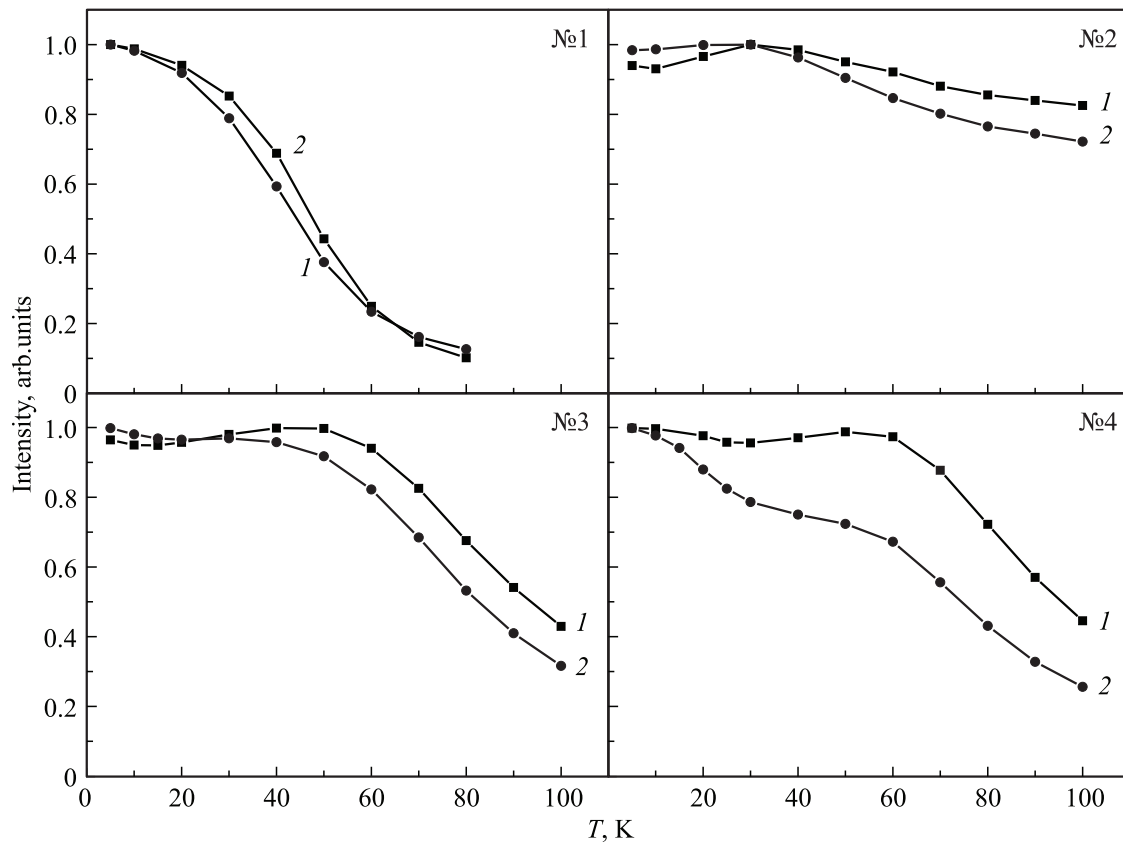
Интегральная интенсивность полосы ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  измерялась в температурном интервале 5–160 К, возбуждение производилось лазером с энергией фотонов 2.33 эВ, плотность мощности возбуждения  $W_0$  составляла 0.2 Вт/см<sup>2</sup> (слабое возбуждение) и 1.0 Вт/см<sup>2</sup> (сильное возбуждение).

### 3. Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции образцов № 1 и 4 приведены на рис. 1. Исследование температурного поведения полосы ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  сильно зависит от уровня оптического возбуждения (рис. 2 и 3). При  $W_0 = 0.2$  Вт/см<sup>2</sup> интенсивность ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  слабо зависит от температуры вплоть до 60 К, но при увеличении  $W_0$  до 1.0 Вт/см<sup>2</sup> интенсивность ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  заметно уменьшается, начиная уже с  $T = 5$  К. Это

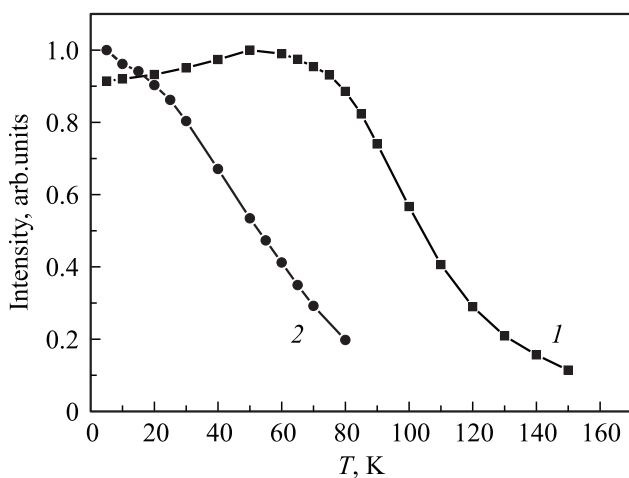
можно объяснить значительным неоднородным уширением первого возбужденного состояния иона марганца  ${}^1T_4$  в твердых растворах  $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ . В случае слабой оптической накачки внутрицентрального возбуждения переносится на ионы с относительно низким по энергии положением уровня  ${}^1T_4$ , где оно при низких температурах локализуется. Усиление накачки приводит к насыщению таких состояний, миграция внутрицентрального возбуждения становится значительной даже при низких температурах, и это приводит к тушению ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$ . Отметим, что этот экспериментальный результат не укладывается в интерпретацию температурного тушения как следствия дисторсии анионных тетраэдров.

Тушение ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  при температурном усилении миграции внутрицентрального возбуждения может быть следствием переноса возбуждения на центры безызлучательной рекомбинации. Другой причиной является перенос возбуждения на другой, уже возбужденный ион марганца, после чего энергия 3d-оболочки двукратно возбужденного иона с большей вероятностью передается зонным состояниям. Даже в том случае, если возбуждение останется в 3d-оболочке марганца, вместо двух фотонов излучится один. Такого типа кооперативный процесс (up-conversion) впервые был предложен в работе [12]. Наши измерения показывают, что температурные зависимости интенсивности ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  и времени ее затухания в высококачественных планарных системах,



**Рис. 2.** Температурные зависимости интегральной интенсивности полосы внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  в структурах с КЯ  $Zn_{1-x}MnTe_x/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образцы № 1–4) при плотностях мощности возбуждения 0.2 (1) и 1.0 (2)  $W/cm^2$ . Энергия фотонов источника возбуждения равна 2.33 eV.

выращенных по методу МПЭ, и в объемных кристаллах, выращенных по методу Бриджмена, мало отличаются друг от друга. Более того, усиление возбуждения должно способствовать насыщению центров безызлучательной

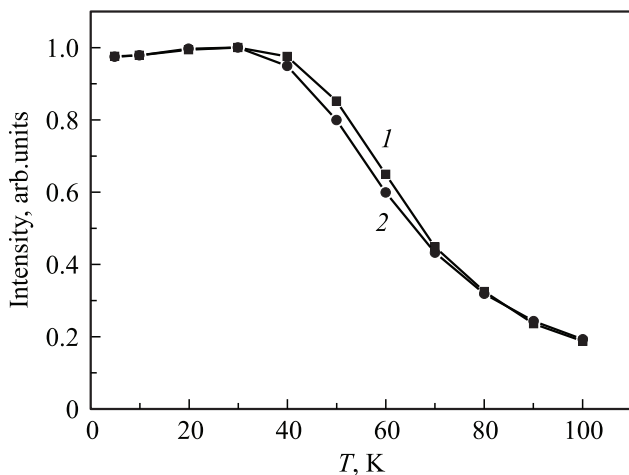


**Рис. 3.** Температурные зависимости интегральной интенсивности полосы внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  в эпитаксиальном слое  $Cd_{0.2}Mn_{0.8}Te$ , выращенном методом МПЭ, при плотностях мощности возбуждения 0.2 (1) и 1.0 (2)  $W/cm^2$ .

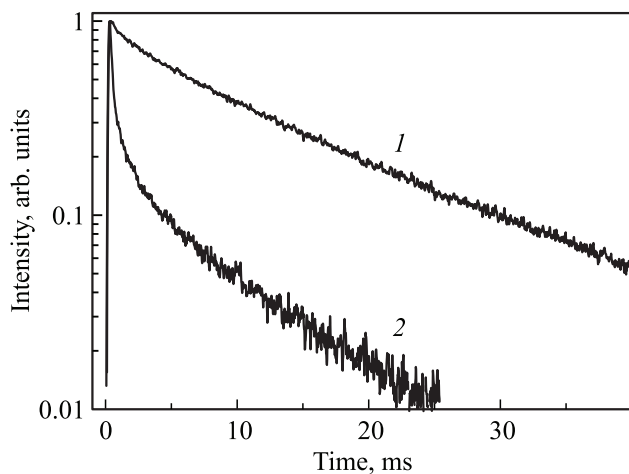
рекомбинации и тем самым ослаблять температурное тушение ВЛ  $Mn^{2+}$ . Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 2 и 3, дают противоположный результат. Все это свидетельствует в пользу собственного механизма тушения, каким является кооперативный процесс.

Сравнение свойств ВЛ  $Mn^{2+}$  в образцах № 1–6 и в  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Se$  (образец № 7) показывает, что ее температурная зависимость мало изменяется при замене атомов теллура атомами селена (рис. 2–4). Это еще один аргумент в пользу того, что быстрая деградация ВЛ  $Mn^{2+}$  при достижении определенной температуры не связана с дисторсией анионных тетраэдров. Наиболее сильно интенсивность ВЛ  $Mn^{2+}$  зависит от уровня возбуждения в слое  $Cd_{0.2}Mn_{0.8}Te$  (образец № 6), поскольку эффективность кооперативного процесса растет с увеличением концентрации марганца.

Если тушение связано с дисторсией анионных тетраэдров, кинетика ВЛ  $Mn^{2+}$  не должна существенно зависеть от температуры — в этом случае при температурах выше 60 К должно происходить лишь быстрое уменьшение числа излучающих центров. Однако данные для гетероструктуры  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (образец № 5), приведенные на рис. 5, свидетельствуют о резком уменьшении времени затухания ВЛ  $Mn^{2+}$  при



**Рис. 4.** Температурные зависимости интегральной интенсивности полосы внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  в кристалле  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Se$ , выращенном методом Бриджмена, при плотностях мощности возбуждения 0.2 (1) и 1.0 (2)  $W/cm^2$ .



**Рис. 5.** Кинетические кривые затухания внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  в КЯ  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  толщиной 26 мкм при температурах 5 (1) и 80 К (2).

повышении температуры, что прямо указывает на связь тушения ВЛ  $Mn^{2+}$  с усилением миграции возбуждения.

Обращает на себя внимание значительное различие температурной зависимости интенсивностей ВЛ  $Mn^{2+}$  в образце № 2 и в образцах № 3 и 4 (рис. 2). Это различие определяется слабой миграцией внутрицентрального возбуждения в тонких КЯ со сравнительно низкой концентрацией марганца. ВЛ  $Mn^{2+}$  в образцах № 3 и 4 имеет различную чувствительность к изменению уровня оптической накачки. Возможно, это связано с более быстрым возрастанием доли возбужденных ионов  $Mn^{2+}$  в тонкой КЯ при увеличении  $W_0$ , что способствует развитию кооперативного процесса.

Из рис. 1 следует, что интенсивность ВЛ  $Mn^{2+}$  в образце № 1 ослабляется, начиная с низких температур, и это ослабление практически не зависит от уровня

возбуждения. Дело в том, что в отличие от образцов № 2–4 энергия фотонов лазера, который использовался в экспериментах, соответствует энергии экситонного уровня образца № 11 (рис. 1). Коэффициент поглощения в экситонной области на порядки больше, чем в области внутрицентрального поглощения  $3d$ -оболочки иона  $Mn^{2+}$ . Учитывая высокую эффективность переноса энергии от зонных состояний в  $3d$ -оболочку, можно считать, что для образца № 1 значение  $W_0 = 0.2 W/cm^2$  уже является высоким, так что дальнейшее увеличение  $W_0$  мало влияет на температурную зависимость ВЛ  $Mn^{2+}$ .

В работе [13] показано, что повышение уровня возбуждения ослабляет термическое тушение экситонной люминесценции структур с КЯ  $CdTe/ZnTe$  в области низких температур. Причиной этого является насыщение центров безызлучательной рекомбинации фотовозбужденными носителями. Сравнение этого результата с нашим исследованием подчеркивает специфику внутрицентрального возбуждения, для которого существует собственный механизм безызлучательной релаксации.

Таким образом, можно сделать вывод, что зависимость свойств люминесценции  $3d$ -оболочки ионов переходной группы в РМП от температуры и уровня оптической накачки при условии миграции внутрицентрального возбуждения определяется кооперативным процессом (up-conversion).

## Список литературы

- [1] S. Biernacki, M. Kutrowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 48 (1996).
- [2] H. Shenk, M. Wolf, G. Mackh, U. Zehnder, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, A. Shenk. *J. Appl. Phys.* **79**, 8704 (1996).
- [3] J. Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 1810 (1997).
- [4] L.D. Park, J. Watanabe, J. Nakahara. *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 3289 (1997).
- [5] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов. *ФТТ* **41**, 49 (1999).
- [6] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Филоосов, G. Karczewski. *ФТТ* **46**, 1719 (2004).
- [7] H. Falk, W. Heimbrodt, P.J. Klar, J. Hubner, M. Oestreich, W.W. Ruhle. *Phys. Status Solidi B* **229**, 781 (2002).
- [8] K. Shibata, E. Nakayama, I. Souma, A. Murayama, Y. Oka. *Phys. Status Solidi B* **229**, 473 (2002).
- [9] S. Lee, M. Dobrovolska, J.K. Furdyna. *Phys. Rev. B* **72**, 075 320 (2005).
- [10] J. Watanabe, H. Arai, T. Nouchi, J. Nakahara. *J. Phys. Soc. Jpn* **61**, 2227 (1992).
- [11] V.F. Agekjan, I. Akai, N.G. Filoosov, T. Karasawa, G. Karczewski, A.Yu. Serov, N.N. Vasil'ev. *Phys. Status Solidi* **244**, 3265 (2007).
- [12] В.В. Овсянник, П.П. Феофилов. *Опт. и спектр.* **37**, 262 (1973).
- [13] А.Н. Резницкий, А.А. Клочихин, С.А. Пермогоров. *ФТТ* **54**, 115 (2012).