

# Экситонная и внутрицентровая излучательная рекомбинация в квантовых ямах ZnMnTe и CdMnTe с оптически активными ионами марганца

© В.Ф. Агемян, I. Akai\*, Н.Н. Васильев, Т. Karasawa\*, G. Karczewski\*\*, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

\* Osaka City University, Sugimoto-cho,  
558 Osaka, Japan

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

E-mail: avf@VA4678.spb.edu

(Поступила в Редакцию 20 сентября 2006 г.)

Исследованы спектры излучения структур с квантовыми ямами (КЯ)  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.6}Mg_{0.4}Te$  и  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  с различной концентрацией марганца и шириной КЯ при плотностях мощности возбуждения  $10^5-10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . В условиях сильной оптической накачки внутрицентровая люминесценция ионов  $Mn^{2+}$  деградирует вследствие взаимодействия возбужденных ионов марганца с экситонами высокой плотности. Одновременно происходит сильное уширение полосы излучения экситонов КЯ вследствие экситон-экситонного взаимодействия и насыщения основного состояния экситонов. В  $CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  при уровне возбуждения  $10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  возникает стимулированное излучение экситонов КЯ. Исследована кинетика люминесценции экситонов КЯ и барьеров с высоким временным разрешением. Определено влияние ширины КЯ и концентрации марганца на кинетику и форму полосы внутрицентровой люминесценции  $Mn^{2+}$ , в которой проявляется вклад интерфейсных ионов марганца.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (грант РНП 2.1.1.362 по развитию научного потенциала высшей школы).

PACS: 78.55.Et, 78.67.De

## 1. Введение

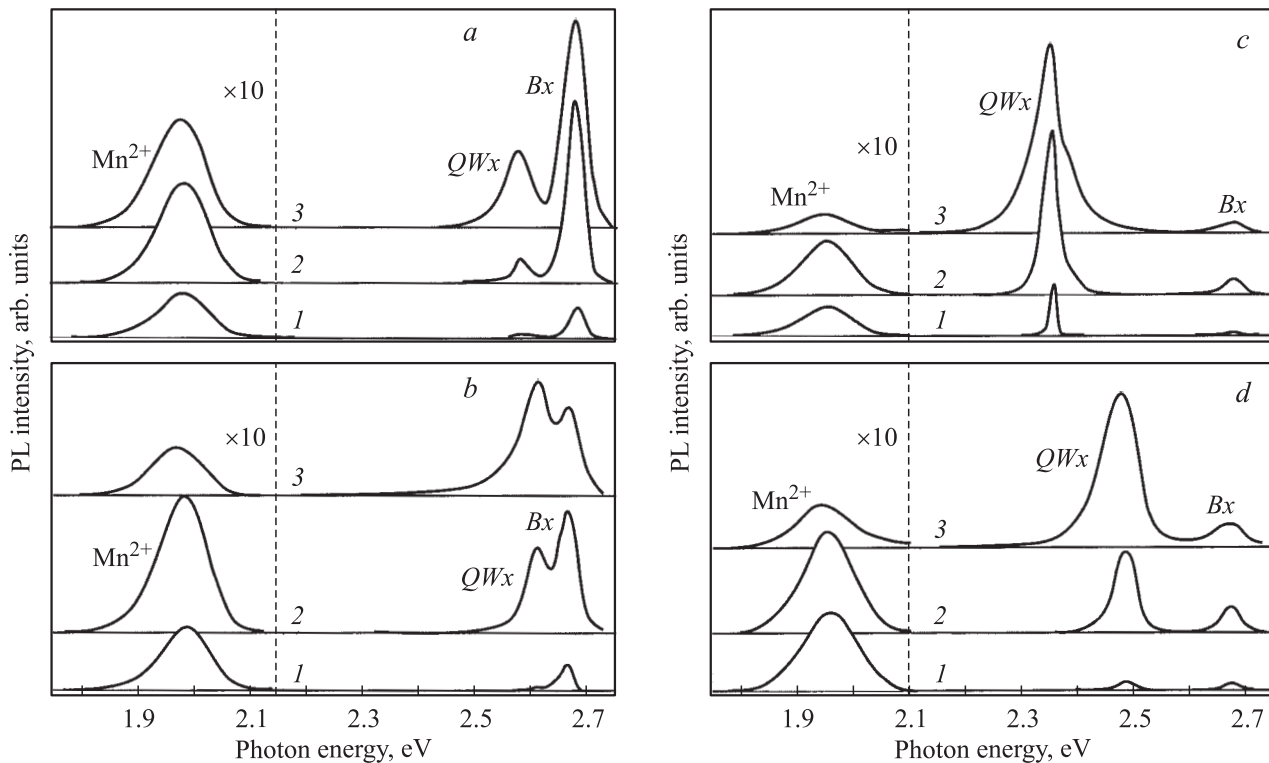
Низкоразмерные структуры на основе соединений групп II–VI, содержащих марганец, в последние годы являются популярными объектами для оптических исследований. При малых концентрациях марганца следует рассматривать как изоэлектронную примесь, в случае значительного замещения катионов ионами марганца образуются твердые растворы — хорошо известные разбавленные магнитные полупроводники (РМП) [1,2]. Если ширина запрещенной зоны кристалла РМП превышает энергию порога внутрицентрового поглощения иона  $Mn^{2+}$  (переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  в  $3d$ -оболочке), к излучательной рекомбинации через экситоны добавляется новый канал — внутрицентровая люминесценция марганца (ВЛ  $Mn^{2+}$ ) в области 2 eV [3]. Это условие выполняется для всех халькогенидов цинка и CdS при любой степени замещения катиона марганцем, а в CdTe и CdSe запрещенная зона становится достаточно широкой при 40 и 35% замещении кадмия марганцем соответственно. Существует большое число работ по люминесценции широкозонных нанокристаллов групп II–VI, в особенности ZnS, активированных ионами  $Mn^{2+}$  (см., например, [4–7]). Экситонные спектры структур с квантовыми ямами (КЯ), где одним из компонентов является РМП, подробно изучены, в то время как сведения о ВЛ  $Mn^{2+}$  в КЯ появились лишь недавно [8].

Основной целью настоящей работы является исследование соотношения экситонной люминесценции и ВЛ  $Mn^{2+}$  в структурах с КЯ, содержащими марганец, при разных уровнях оптического возбуждения, а также определение временных характеристик экситонного и внутрицентрового излучения.

## 2. Экспериментальные детали

Исследованы две серии структур с КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.6}Mg_{0.4}Te$  и  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ , выращенных методом МПЭ на подложках из арсенида галлия с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ . Образцы различаются шириной КЯ  $L_z$  и концентрацией марганца  $x$ , содержат несколько десятков КЯ, разделенных барьерами с толщиной 46 монослоев (МС). Четыре образца  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  имеют следующие параметры КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ : № 1 —  $L_z = 26 \text{ МС}$ ,  $x = 0.2$ ; № 2 —  $L_z = 7 \text{ МС}$ ,  $x = 0.2$ ; № 3 —  $L_z = 26 \text{ МС}$ ,  $x = 0.03$ ; № 4 —  $L_z = 7 \text{ МС}$ ,  $x = 0.03$ . Были также изучены образцы  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ , с различной шириной КЯ  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ : № 1' —  $L_z = 26 \text{ МС}$ , № 2' —  $L_z = 13 \text{ МС}$ , № 3' —  $L_z = 7 \text{ МС}$  и не содержащий марганца образец № 4'  $CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  с  $L_z = 7 \text{ МС}$ .

При непрерывном режиме регистрации спектров люминесценции возбуждалась параметрическим лазером с



**Рис. 1.** Люминесценция четырех образцов  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  при плотности мощности возбуждения  $10^5$  (1),  $10^6$  (2) и  $10^7$   $W \cdot cm^{-2}$  (3). *a* — образец № 1 ( $L_z = 26$  МС,  $x = 0.2$ ), *b* — № 2 ( $L_z = 7$  МС,  $x = 0.2$ ), *c* — № 3 ( $L_z = 26$  МС,  $x = 0.03$ ), *d* — № 4 ( $L_z = 7$  МС,  $x = 0.03$ ). *Bx* — излучение экситона барьера, *QWx* — излучение экситона КЯ,  $Mn^{2+}$  — внутрицентровое излучение иона  $Mn^{2+}$  (переход  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ).  $T = 4$  К.

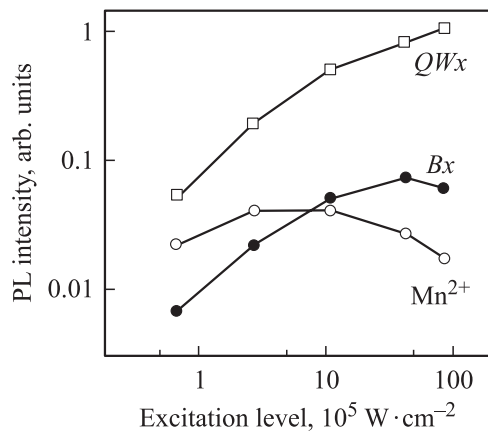
длительностью импульсов 20 ns, максимальная энергия лазерного импульса составляла около  $100 \mu J$ . При использованном в экспериментах размере светового пятна на образце плотность мощности возбуждения  $I_0$  доходила до  $10^7$   $W \cdot cm^{-2}$ . Для изучения кинетических свойств люминесценции с высоким временным разрешением применялись лазер с фемтосекундными импульсами и стрик-камера.

### 3. Результаты и их обсуждение

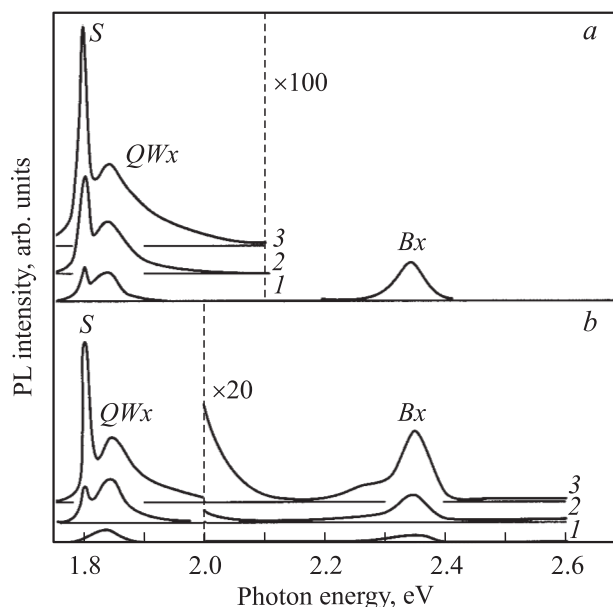
3.1. Влияние уровня оптического возбуждения. Релаксация возбуждения происходит по схеме  $Bx$  (экситон барьера)  $\rightarrow$   $QWx$  (экситон КЯ)  $\rightarrow$  ВЛ  $Mn^{2+}$ , поскольку перенос электронного возбуждения непосредственно экситонами барьера на ионы марганца малоэффективен. Волновые функции экситона барьера и  $3d$ -оболочки  $Mn^{2+}$ , находящегося в КЯ, перекрываются слабо, так что интенсивность люминесценции  $Bx$  определяется в основном релаксацией экситонов из барьера на экситонные уровни КЯ. Это подтверждается временными характеристиками люминесценции: кинетика люминесценции барьеров слабо зависит от того, присутствуют ли в КЯ ионы марганца и какова их концентрация.

В образцах № 1 и 2 с концентрацией марганца 20% при  $I_0 = 10^5$   $W \cdot cm^{-2}$  люминесценция экситона  $QWx$  слаба, что означает почти полную безызлучательную рекомбинацию экситонов КЯ с переносом энергии в  $3d$ -оболочку  $Mn^{2+}$ . При увеличении плотности мощности возбуждения на два порядка полоса экситона  $QWx$  достигает половины интенсивности полосы  $Bx$  для  $L_z = 26$  МС (рис. 1, *a*) и становится вдвое сильнее полосы  $Bx$  для  $L_z = 7$  МС (рис. 1, *b*). Эти изменения происходят вследствие насыщения возбужденных состояний  ${}^4T_1$   $Mn^{2+}$ , которого легче достичь в узкой КЯ с меньшим общим числом ионов марганца. При 3% содержания марганца (образцы № 3 и 4) экситонное излучение КЯ всегда сильнее, чем излучение барьера, и при высоких уровнях возбуждения интенсивности соответствующих полос различаются на порядок (рис. 1, *c, d*).

В образце № 1 при увеличении  $I_0$  до максимального значения происходит насыщение ВЛ  $Mn^{2+}$ , в остальных образцах при росте плотности мощности возбуждения ВЛ не только насыщается, но и ослабляется в несколько раз (рис. 1, 2). Остановимся подробнее на спектре образца № 3 с широкой КЯ и содержанием марганца 3%, где деградация ВЛ  $Mn^{2+}$  начинается с  $I_0 = 10^6$   $W \cdot cm^{-2}$  (рис. 1, *c* и 2). При слабом возбуждении полоса  $QWx$  является самой узкой в образце № 3, поскольку при 20% содержании марганца она



**Рис. 2.** Зависимость интегральной интенсивности полос излучения  $Bx$ ,  $QWx$  и  $Mn^{2+}$  в образце  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образец № 3,  $L_z = 26$  МС,  $x = 0.03$ ) от плотности мощности возбуждения (см. рис. 1, c).  $T = 4$  К.



**Рис. 3.** Люминесценция образца  $CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (образец № 4',  $L_z = 7$  МС) при уровнях возбуждения  $1 \cdot 10^5$  (1),  $5 \cdot 10^5$  (2) и  $2 \cdot 10^6$   $W \cdot cm^{-2}$  (3).  $T = 50$  (a) и 4 К (b). S — линия стимулированного излучения.

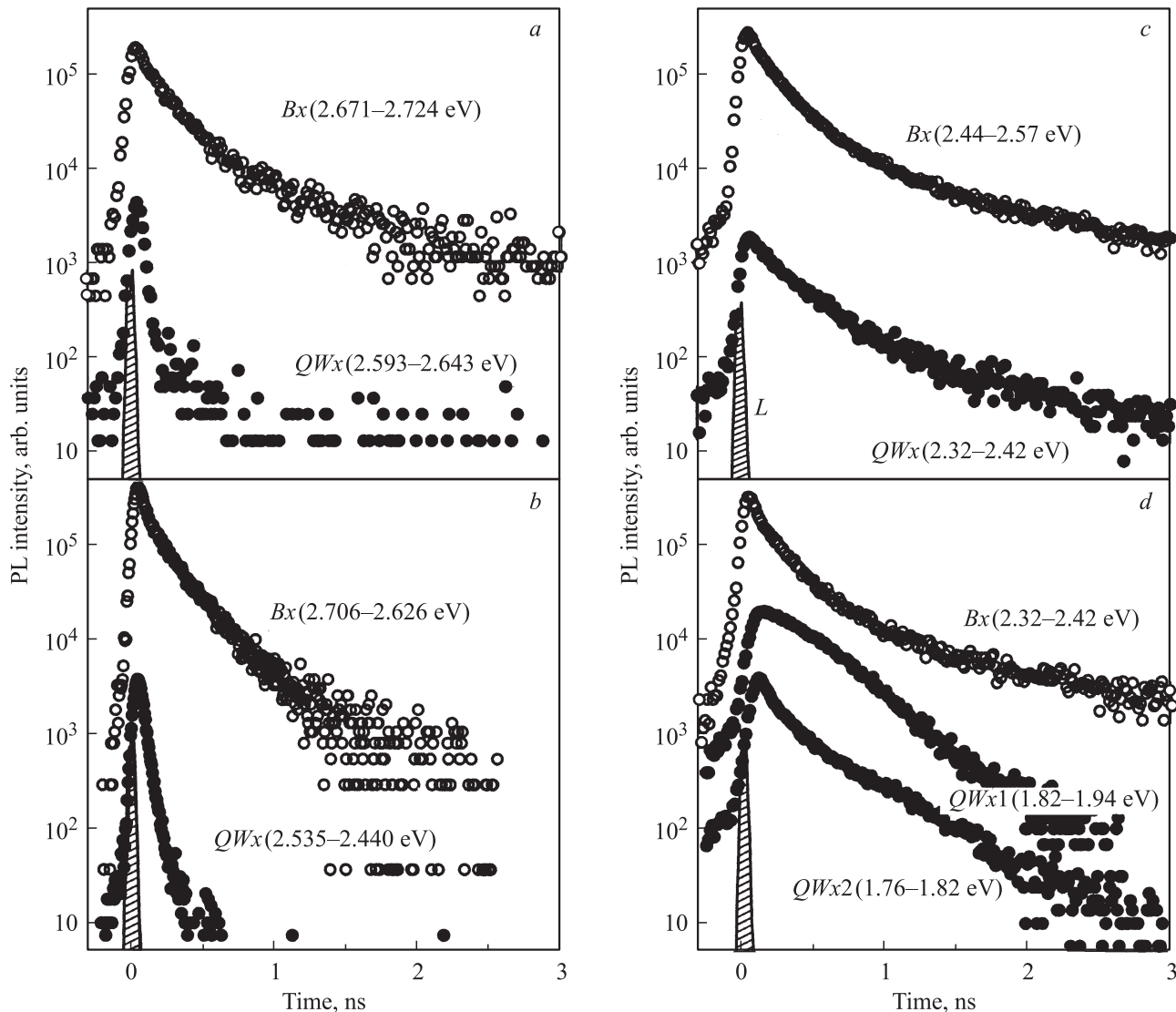
уширена флуктуациями потенциала решетки твердого раствора, а в образце № 4 для узкой КЯ оказываются существенными флуктуации величины  $L_z$ . Из рис. 1, c видно, что при  $I_0 > 10^6$   $W \cdot cm^{-2}$  в образце № 3 происходит быстрое уширение полосы  $QWx$ , связанное, по видимому, с двумя процессами: 1) насыщением экситонного перехода  $e1hh1$  и появлением излучения из более высоких экситонных состояний (высокоэнергетическое крыло); 2) экситон-экситонными столкновениями, которые становятся актуальными при высокой плотности экситонов (низкоэнергетическое крыло). Эти изменения формы полосы экситонного излучения и одновременное

ослабление ВЛ  $Mn^{2+}$  очевидно связаны друг с другом. Исследование спектральных и кинетических свойств ВЛ  $Mn^{2+}$  в объемных кристаллах [9] показало, что ее насыщение может быть следствием как перехода значительной доли ионов в возбужденное состояние  $^4T_1$ , так и кооперативного процесса (upconversion), эффективного в условиях сильной оптической накачки и значительной миграции внутрицентрального возбуждения. Деградиацию ВЛ  $Mn^{2+}$  можно объяснить тем, что при сильной накачке большинство ионов  $Mn^{2+}$ , с которыми взаимодействуют экситоны, уже находятся в возбужденном состоянии  $^4T_1$ . В этой ситуации возможно два неупругих процесса: 1) передача энергии от  $Mn^{2+}$  к экситону, при этом экситон диссоциирует, а ион переходит из состояния  $^4T_1$  в основное состояние  $^6A_1$ ; 2) безызлучательная аннигиляция экситона, при которой освободившаяся энергия переводит  $Mn^{2+}$  из состояния  $^4T_1$  в более высокое энергетическое состояние, после чего  $Mn^{2+}$  может вернуться в основное состояние  $^6A_1$  с передачей энергии зонным электронным состояниям.

В КЯ CdTe (образец № 4') при  $I_0 > 10^5$   $W \cdot cm^{-2}$  и  $T = 5$  К в полосе люминесценции экситона появляется узкий пик стимулированного излучения, смещенный относительно максимума полосы в область низких энергий (рис. 3). Это смещение связано с тем, что стоксов сдвиг экситонной люминесценции невелик и ее полоса находится на фоне экситонного поглощения, ослабляющегося в сторону меньших энергий. При повышении температуры до 50 К порог генерации в КЯ CdTe существенно понижается, возможно вследствие того, что ослабляется поглощение излучения экситонами, локализованными около интерфейсов вследствие их термической делокализации. Ни в одной из КЯ  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  (образцы № 1'–3') получить генерацию не удастся даже при максимальных значениях  $I_0$ . Это объясняется невозможностью достижения высокой концентрации экситонов вследствие быстрого переноса энергии на ионы  $Mn^{2+}$ . Еще одной причиной может быть сильное фоновое поглощение, соответствующее экситонам, локализованным на случайных флуктуациях потенциала решетки твердого раствора.

Можно сделать вывод, что исследованные структуры обладают сильной нелинейностью при высоких уровнях оптического возбуждения.

3.2. Временные свойства экситонного излучения КЯ. Кинетику люминесценции экситонов в барьерах и КЯ при 5 К можно описать набором экспонент, характеризующих быстрый ( $10-10^2$  ps) и медленные ( $10^3$  ps и более) участки профилей затухания излучения (рис. 4, 5). В КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  уменьшение интенсивности излучения  $QWx$  на два порядка происходит с постоянной времени  $\tau_d = 10$  ps, после чего  $\tau_d$  сильно увеличивается. При росте  $I_0$  усиливается быстрая компонента излучения КЯ, что подтверждает развитие нелинейных процессов в условиях высокого возбуждения. Вследствие захвата экситонов сильными



**Рис. 4.** Кинетика затухания люминесценции экситонов КЯ ( $QW_x$ ) и барьеров ( $B_x$ ) при  $T = 4$  К в различных образцах. *a* —  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Te/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образец № 1,  $L_z = 26$  МС), *b* —  $Zn_{0.97}Mn_{0.03}Te/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образец № 4,  $L_z = 7$  МС), *c* —  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (образец № 3',  $L_z = 7$  МС), *d* —  $CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (образец № 4',  $L_z = 7$  МС).  $L$  — возбуждающий лазерный импульс (заштрихован). Кривые сдвинуты относительно друг друга по вертикальной оси.

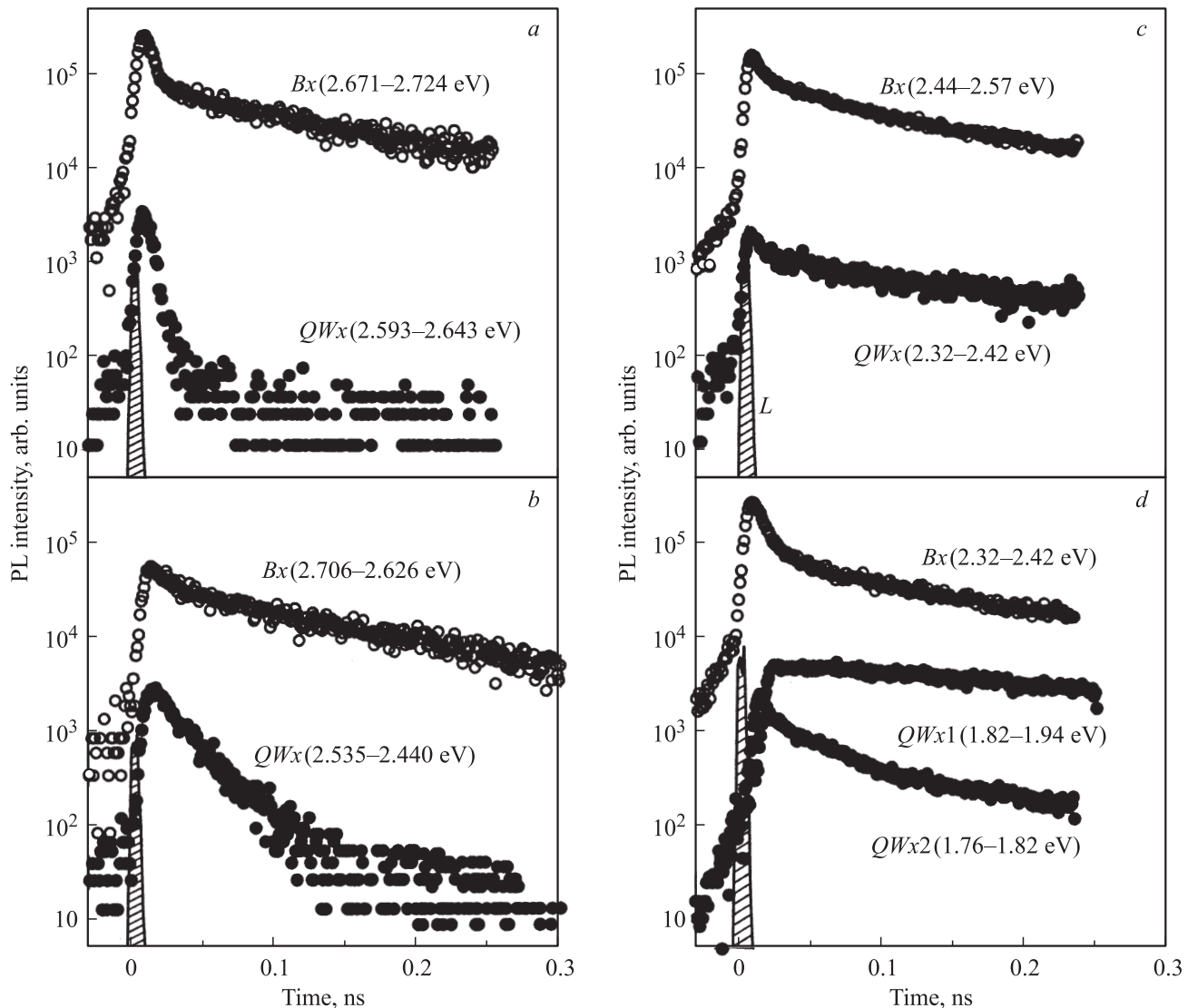
флуктуациями потенциала решетки в барьерном твердом растворе  $Zn_{0.6}Mg_{0.4}Te$  значение  $\tau_d$  медленной компоненты излучения барьера при низких температурах превышает значение  $\tau_d$  медленной компоненты КЯ.

В образце № 3' полоса экситонов КЯ  $QW_x$  примыкает с низкоэнергетической стороны к излучению барьерных экситонов  $B_x$ . Кинетика люминесценции в этой спектральной области содержит сильную медленную компоненту (рис. 3, *c* и 4, *c*). Таким образом, люминесценцию образца № 3' в этой области нельзя целиком отнести к излучению  $QW_x$ , которое должно затухать очень быстро вследствие релаксации экситонов на ионах марганца. Скорее всего, в случае узкой КЯ и высокой концентрации марганца уровень экситонов КЯ перекрывается с уровнями локализованных экситонов

барьера. Представление о том, насколько передача возбуждения в  $3d$ -оболочку ионов  $Mn^{2+}$  уменьшает время жизни экситонов, дает сравнение кинетических свойств люминесценции КЯ  $CdTe$  и  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  (рис. 3 и 4).

Спонтанное излучение КЯ  $CdTe$  возникает с задержкой около 10 ps относительно возбуждающего импульса, его затухание близко к экспоненциальному с  $\tau_d = 270$  ps, что на порядок больше, чем у быстрой компоненты в КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ . При возникновении пика стимулированного излучения в полосе экситона в КЯ  $CdTe$   $\tau_d$  в соответствующей области 1.76–1.82 eV заметно уменьшается (рис. 5).

Примечательно, что в КЯ  $CdTe$  в отличие от КЯ, состоящих из твердых растворов, отсутствует медленная компонента излучения экситона с  $\tau_d > 10^3$  ps. Возмож-



**Рис. 5.** Кинетика затухания люминесценции экситонов КЯ ( $QWx$ ) и барьеров ( $Bx$ ) с высоким временным разрешением при  $T = 4\text{ K}$  в различных образцах. *a* —  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Te/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образец № 1,  $L_z = 26\text{ MC}$ ), *b* —  $Zn_{0.97}Mn_{0.03}Te/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$  (образец № 4,  $L_z = 7\text{ MC}$ ), *c* —  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (образец № 3',  $L_z = 7\text{ MC}$ ), *d* —  $CdTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$  (образец № 4',  $L_z = 7\text{ MC}$ ). 1.76–1.82 eV — область стимулированного излучения в образце № 4'.  $L$  — возбуждающий лазерный импульс (заштрихован). Кривые сдвинуты относительно друг друга по вертикальной оси.

но, быстрая компонента затухания люминесценции КЯ соответствует свободным экситонам, компонента с  $\tau_d$  от  $10^2$  до  $10^3\text{ ps}$  — экситонам, локализованным на интерфейсных потенциалах, компонента с  $\tau_d > 10^3\text{ ps}$  — экситонам, локализованным на случайных потенциалах твердого раствора  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Te$ .

Для ВЛ  $Mn^{2+}$  время нарастания  $\tau_r = 100\text{ ps}$ , эта величина характеризует релаксацию электрона по колебательным уровням возбужденных электронных состояний  $3d$ -оболочки марганца.

3.3. Влияние внешних полей на перенос энергии экситона в  $3d$ -оболочку  $Mn^{2+}$ . Перенос энергии от зонных состояний в  $3d$ -оболочку марганца происходит через экситон и, возможно, че-

рез аннигиляцию электрона и дырки, не связанных кулоновским взаимодействием. При внутрицентровом интеркомбинационном переходе  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  момент  $3d$ -оболочки уменьшается на единицу, и сохранение общего момента системы должно обеспечиваться аннигиляцией зонных пар  $e(-1/2)-h(-1/2)$  или  $e(1/2)-h(-3/2)$ .

Порог возбуждения иона  $Mn^{2+}$   $E_i$  и край межзонного перехода  $E_g(x)$  смещаются относительно друг друга при изменении температуры и внешних полей, что может изменить относительные интенсивности полос излучения экситона и ВЛ  $Mn^{2+}$ , поскольку эффективность переноса зависит от вероятности поглощения  $3d$ -оболочкой порции энергии, соответствующей уровню экситона (или  $E_g(x)$ ). Это обстоятельство делает спектр

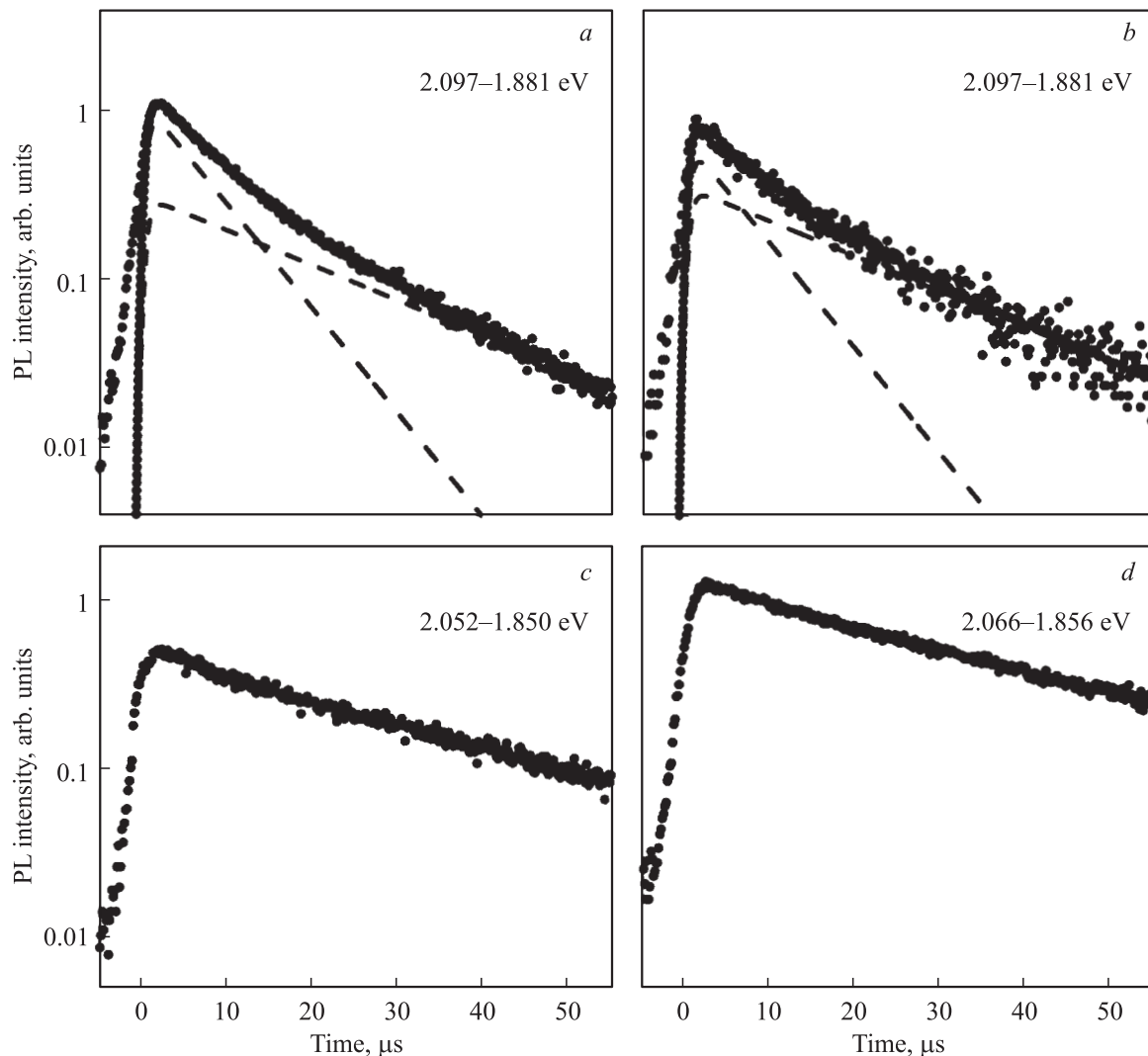
излучения объемного  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $x \approx 0.4$  наиболее чувствительным к температуре и точному значению  $x$ , поскольку  $E_g(x)$  находится вблизи порога  $E_i$ . Плотность электронных состояний  $3d$ -оболочки выше  $E_i$  сложным образом зависит от энергии. Это, в частности, проявляется в системе налагающихся друг на друга полос внутрицентрового поглощения  $\text{Mn}^{2+}$  (переходы  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  и т.д.). При всестороннем сжатии  $E_g(x)$  увеличивается, а  $E_i$  уменьшается, так что удается наблюдать ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  при значениях  $x$ , намного меньших 0.4 [10].

Интересен вопрос о влиянии внешнего магнитного поля  $H$  на скорость передачи энергии от зонных состояний в  $3d$ -оболочку марганца ( $E_i < E_g$  при  $H = 0$ ). В объемных образцах и структурах с пониженной размерностью наблюдается ослабление ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  и усиление экситонного излучения в магнитном поле [11–13]. Обсудим возможные причины перераспределения излучения в поле  $H$ . Излучающим уровнем экситона является нижняя компонента магнитного расщепления, смещение которой в сторону низких энергий в РМП при низких температурах очень велико (гигантский эффект Зеемана). Поскольку  $E_i$  слабо зависит от  $H$ , нижняя зеемановская компонента экситона при росте  $H$  приближается к порогу возбуждения  $\text{Mn}^{2+}$  ( $E_i < E_g$  при  $H = 0$ ) и при определенных значениях  $x$  и  $H$  пересекает его, вызывая угасание ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  и усиление экситонного излучения. В том случае, когда  $E_g$  намного больше  $E_i$ , этот механизм исключается. Однако даже в такой ситуации в квантовых дисках  $\text{ZnCdMnSe/ZnSe}$  [12], в квантовых точках  $\text{CdMnSe/ZnSe}$  [13] и в двумерных КЯ, исследованных в настоящей работе, наблюдается усиление люминесценции экситона и ослабление ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  в поле  $H$ . Причиной перераспределения интенсивности излучения является замедление передачи возбуждения от зонных состояний в  $3d$ -оболочку марганца вследствие магнитного расщепления электронных уровней, что затрудняет выполнение правил отбора по спину. Расщепление зонных состояний в РМП при гелиевых температурах и оптимальном выборе концентрации марганца составляет единицы  $\text{meV}$  даже в слабом поле  $H = 0.1 \text{ T}$ , так что заселяются только нижние уровни электронов  $+1/2$  и дырок  $-3/2$ . В магнитном поле расщепляются и  $3d$ -уровни иона  $\text{Mn}^{2+}$ , что также может влиять на эффективность переноса возбуждения от зонных состояний в  $3d$ -оболочку. Расстояние между магнитными компонентами уровня  ${}^6A_1$ , согласно данным спин-флип рамановского рассеяния [14] и ЭПР [15], составляет при  $H = 1 \text{ T}$  около  $0.1 \text{ meV}$ . Как указывалось выше, аннигиляция экситона с возбуждением  $3d$ -оболочки  $\text{Mn}^{2+}$  требует сохранения суммарного момента всей системы. Зонные электроны и дырки при  $T = 2 \text{ K}$  полностью поляризованы уже в слабом поле, что же касается уровня  ${}^6A_1$ , то вымораживание электронов на нижний подуровень в типичном для магнитооптических экспериментов интервале полей происходит постепенно

(при  $H = 6 \text{ T}$  и  $T = 2 \text{ K}$  расстояние между подуровнями терма  ${}^6A_1$  равно  $4k_B T$ ). Таким образом, в поле  $H$  происходит депопуляция верхних подуровней зон и  $3d$ -оболочки и соответственно уменьшается число комбинаций моментов зонного экситона и  $3d$ -оболочки, при которых возможна аннигиляция экситона с возбуждением иона  $\text{Mn}^{2+}$  на уровень  ${}^4T_1$ . Рост температуры или уровня оптического возбуждения ослабляет влияние поля  $H$  на перенос энергии от зонных состояний в  $3d$ -оболочку вследствие заселения более высоких зеемановских подуровней, причем для зонных состояний РМП рост температуры означает не только увеличение  $k_B T$ , но и быстрое уменьшение зеемановского расщепления. По мнению авторов работы [12], важную роль в выполнении правил отбора играют связанные экситоны, однако по нашим данным эффект присутствует и в высококачественных структурах с КЯ, где связанные экситоны оптически не проявляются.

3.4. Внутрицентровая люминесценция  $\text{Mn}^{2+}$  в КЯ. Положение основного уровня  ${}^6A_1$   $3d$ -оболочки иона  $\text{Mn}^{2+}$  слабо зависит от величины кристаллического поля, а первый возбужденный уровень  ${}^4T_1$  с ростом поля понижается [16]. Таким образом, температурный сдвиг максимума ВЛ марганца позволяет исследовать изменение кристаллического поля, которое в свою очередь определяется изменением параметра решетки  $a_0$ . Такие измерения можно проводить в широком интервале температур начиная с самых низких, где прямые рентгеновские и электронные методы встречают технические трудности [17,18]. Этим способом было установлено, что температурное изменение  $a_0$  в некоторых РМП на основе марганца ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Te}$ ) немонотонно; например, в  $\text{Cd}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}\text{Te}$  значение  $a_0$  проходит через минимум при  $T = 60 \text{ K}$  [19]. Наши измерения в интервале от 5 до 65 К показали, что в КЯ  $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$  (образцы № 1 и 2) полоса ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  сдвигается в область низких энергий ( $a_0$  уменьшается, кристаллическое поле растет), причем в узкой КЯ сдвиг значительно сильнее. В узкой КЯ  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$  (образец № 4) сдвиг практически отсутствует, тогда как в широкой КЯ  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$  (образец № 3) полоса ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  при росте температуры слабо смещается в область больших энергий. Эти результаты демонстрируют, во-первых, что концентрация марганца сильно влияет на зависимость  $a_0(T)$ , а во-вторых, что в узких КЯ заметный вклад в ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  вносят ионы марганца, находящиеся на интерфейсе. На эти ионы влияет кристаллическое поле барьера. Кроме того, рассматриваемые решетки являются напряженными, вследствие чего значения  $a_0$  около интерфейса и в центре КЯ могут быть различными.

Параметры миграции энергии по ионам марганца (длина „прыжков“, их число за время жизни внутрицентрового возбуждения) оценивались в ряде работ [20,21]. При исследовании кристалла  $\text{ZnS}$  с монослоями, легированными марганцем, был сделан вывод о том, что

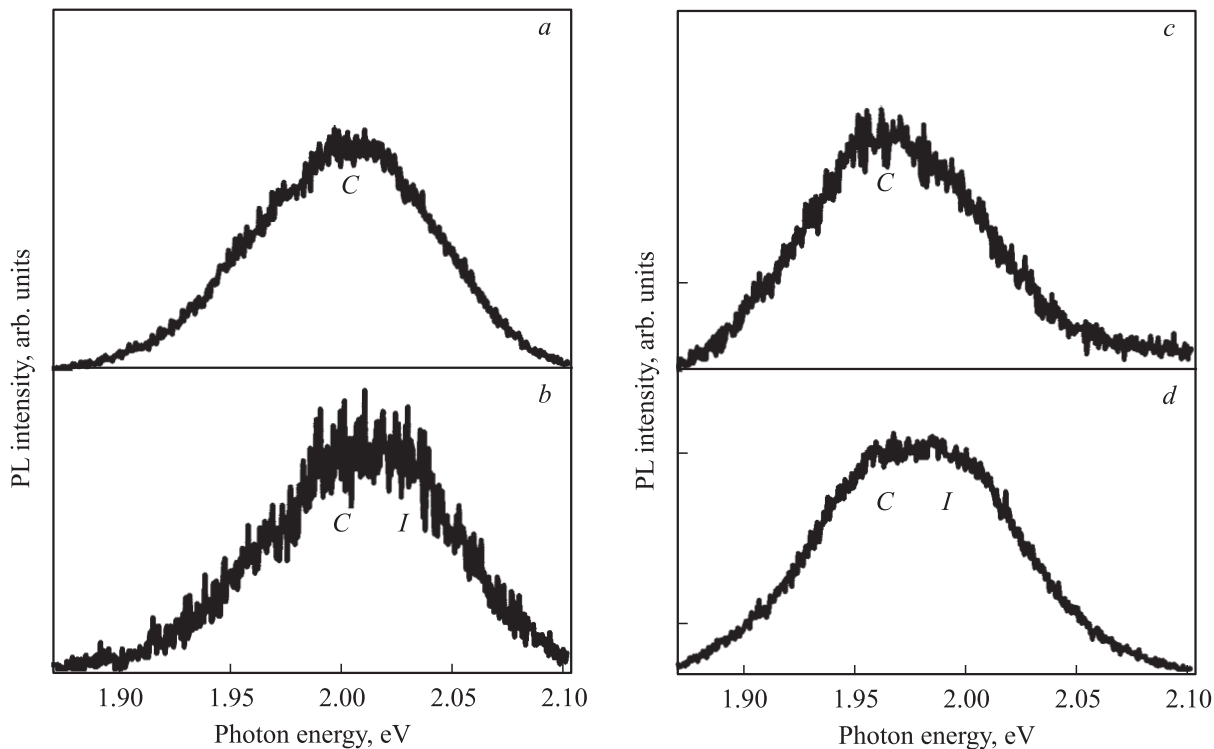


**Рис. 6.** Кинетика затухания ВЛ  $Mn^{2+}$  в образцах  $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.65}Mg_{0.35}Te$ . *a* — образец № 1 ( $L_z = 26$  МС,  $x = 0.2$ ), *b* — № 2 ( $L_z = 7$  МС,  $x = 0.2$ ), *c* — № 3 ( $L_z = 26$  МС,  $x = 0.03$ ), *d* — № 4 ( $L_z = 7$  МС,  $x = 0.03$ ). Штриховыми линиями показано разложение кривых на две экспоненты.  $T = 4$  К.

возможен перенос  $3d$ -возбуждения между монослоями, удаленными друг от друга на 9 nm [21]. Эта оценка представляется сильно завышенной; скорее всего, в процессе эпитаксиального выращивания образца  $ZnS : Mn^{2+}$  на горячей подложке атомы марганца диффундировали за пределы слоев, в которые они первоначально включались. Такая возможность подтверждается нашими опытами по введению марганца в кристалл  $ZnSe$  термодиффузией с поверхности [22]: микрорентгеновский анализ показывает, что таким способом можно достичь замещения до 7% катионных узлов ионами  $Mn^{2+}$ .

Кривые затухания ВЛ марганца в РМП на основе кристаллов групп II–VI содержат быструю и медленную компоненты. Быстрая компонента соответствует люминесценции больших марганцевых кластеров, где внутрицентровое возбуждение мигрирует и время жизни ионов  $Mn^{2+}$  в возбужденном состоянии уменьшается вследствие кооперативного процесса и релаксации на

тушащих центрах. Медленная компонента соответствует малым кластерам и изолированным ионам марганца (под кластерами в данном случае понимается совокупность ионов марганца, находящихся в ближайших катионных позициях). Мы определили соотношение вкладов этих двух компонент в ВЛ из широких и узких КЯ  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  с разной концентрацией марганца при одинаковом уровне импульсного возбуждения ( $10^6 W \cdot cm^{-2}$ ). При содержании марганца 3% (образцы № 3 и 4) быстрая компонента очень слаба в широкой КЯ и отсутствует в узкой КЯ, так что затухание определяется медленной экспонентой. При содержании марганца 20% (образцы № 1 и 2) отношение вкладов быстрой и медленной компонент составляет 0.35 для КЯ с  $L_z = 26$  МС и 0.18 для КЯ с  $L_z = 7$  МС (рис. 6). Кривая затухания ВЛ в образце № 1 близка к соответствующей кривой для ВЛ объемного образца, но в образце № 2 быстрая компонента заметно слабее. Таким образом,



**Рис. 7.** Контуры полос ВЛ  $\text{Mn}^{2+}$  в образцах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Zn}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Te}$ . *a* — образец № 1 ( $L_z = 26$  МС,  $x = 0.2$ ), *b* — № 2 ( $L_z = 7$  МС,  $x = 0.2$ ), *c* — № 3 ( $L_z = 26$  МС,  $x = 0.03$ ), *d* — № 4 ( $L_z = 7$  МС,  $x = 0.03$ ). Области *C* и *I* соответствуют излучению ионов марганца, расположенных внутри КЯ и на интерфейсах.  $T = 4$  К.

при  $x = 0.2$  ограничение толщины области, содержащей марганец, до 26 МС слабо влияет на скорость релаксации внутрицентрового возбуждения, но при сужении до 7 МС релаксация существенно замедляется, поскольку при квазидвумерной топологии доля ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , входящих в состав больших кластеров, значительно снижается по сравнению объемным кристаллом при одинаковой концентрации марганца.

Обратимся к влиянию  $L_z$  и  $x$  на форму полосы ВЛ марганца в КЯ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , разделенных барьерами  $\text{Zn}_{0.65}\text{Mg}_{0.35}\text{Te}$  (рис. 7). В широких КЯ наблюдается одна полоса, в узких КЯ, где относительное число интерфейсных ионов велико, ВЛ состоит из двух полос. Низкоэнергетическая полоса *C* соответствует внутриямным ионам марганца, высокоэнергетическая *I* — интерфейсным, поскольку при замене Mn на Mg кристаллическое поле уменьшается. Эти полосы хорошо разрешаются в образце № 4, поскольку при  $x = 0.03$  слаба миграция внутрицентрового возбуждения, которая в исследуемых структурах происходит преимущественно к центру КЯ (в этом направлении понижается уровень  ${}^4T_1$ ). Вклад интерфейсных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в излучение может усиливаться за счет того, что понижение симметрии кристаллического поля на интерфейсе ослабляет запрет интеркомбинационного перехода  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ , увеличивая его силу осциллятора. Подтверждением этого, по-видимому, является более быстрое затухание высокоэнергетической компоненты контура ВЛ в узкой КЯ  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ , где

излучение идет в основном из изолированных ионов и малых кластеров и миграция не влияет существенно на время жизни возбужденного состояния  ${}^4T_1$ . Сдвиг максимума *C* в КЯ  $\text{Zn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{Te}$  относительно его положения в КЯ  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$  (рис. 7) характеризует изменение кристаллического поля в катионных узлах при замещении цинка марганцем.

## Список литературы

- [1] O. Goede, W. Heimbrodt. Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 11 (1988).
- [2] P.A. Wolff. In: Semiconductors and semimetals. Vol. 25 / Eds J.K. Furdyna, J. Kossut. Academic Press, London (1988).
- [3] В.Ф. Агемян. ФТТ **44**, 1921 (2002).
- [4] I. Yu, T. Isobe, M. Senna. J. Chem. Phys. Sol. **57**, 373 (1996).
- [5] M. Tanaka, J. Qi, Y. Matsumoto. J. Cryst. Growth **214/215**, 410 (2000).
- [6] A.A. Bol, A. Meijerink. J. Lumin. **87/89**, 315 (2000).
- [7] W. Chen, V.F. Agekyan, N.N. Vassiliev, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov. J. Chem. Phys. **123**, 1 (2005).
- [8] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. ФТТ **47**, 2074 (2005).
- [9] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. ФТТ **43**, 1562 (2001).
- [10] В.Ф. Агемян, Фан Зунг. ФТТ **30**, 3150 (1988).
- [11] В.Ф. Агемян, Фан Зунг. ФТТ **30**, 3444 (1988).
- [12] H. Falk, W. Heimbrodt, P.J. Klar, J. Hübner, M. Oestreich, W.W. Rühle. Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 781 (2002).



- [13] K. Shibata, E. Nakayama, I. Souma, A. Murayama, Y. Oka. Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 73 (2002).
- [14] J. Stühler, G. Schaack, M. Dahl, A. Waag, G. Landwehr, K.V. Kavokin, I.A. Merkulov. J. Cryst. Growth **159**, 1001 (1996).
- [15] J. Lambe, C. Kikuchi. Phys. Rev. **119**, 1256 (1960).
- [16] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder. Valence theory. J. Wiley and Sons, LTD, London–N.Y.–Sydney (1968). [Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. Теория валентности. Мир, М. (1968). 520 с.].
- [17] J.F. Mac Kay, W.M. Becker, J. Spalek, U. Debska. Phys. Rev. B **42**, 1743 (1990).
- [18] H. Schenk, M. Wolf, G. Mackh, U. Zehnder, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, A. Schenk. J. Appl. Phys. **79**, 8704 (1996).
- [19] S. Biernacki, M. Kutrowski, G. Karczewski, T. Wojtowich, J. Kossut. Semicond. Sci. Technol. **11**, 48 (1998).
- [20] E. Müller, W. Gebhardt, V. Gerhardt. Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 209 (1982).
- [21] W. Park, T.C. Jones, S. Schön, W. Tong, M. Chaichimansour, B.K. Wagner, C.J. Sommers. J. Cryst. Growth **214/215**, 395 (2000).
- [22] В.Ф. Агебян, Н.Н. Васильев, В.И. Константинов, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, В.Н. Якимович. ФТТ **45**, 1369 (2003).