

Излучательная рекомбинация в структурах с квантовыми ямами $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ — экситонная и внутрицентровая люминесценция

© В.Ф. Агемян[¶], Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов, У.В. Тазаев, Н.Г. Философов, G. Karczewski*

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

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

(Получена 31 марта 2005 г. Принята к печати 15 апреля 2005 г.)

Исследованы спектры экситонной и внутрицентровой $3d$ -люминесценции ионов Mn^{2+} в серии структур $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ с различной концентрацией марганца и шириной квантовых ям (КЯ). Показано, что относительные интенсивности излучения экситонов квантовых ям и барьера и их зависимость от уровня оптического возбуждения определяется в основном концентрацией марганца в КЯ, от которой зависит эффективность переноса экситонного возбуждения в $3d$ -оболочку Mn^{2+} . Исследовано влияние ширины КЯ и концентрации марганца на кинетику затухания внутрицентровой люминесценции Mn^{2+} .

PACS: 78.67.De, 71.35.Gg

1. Введение

Кристаллы группы II–VI, легированные марганцем, являются важными люминофорами, электролюминесцентные свойства которых подробно изучены [1,2]. В последние годы проявился особый интерес к исследованию внутрицентровой люминесценции (ВЛ) марганца (переход ${}^4T_1-{}^6A_1$) и других оптически активных ионов, помещенных в нанокристаллические матрицы, поскольку на параметры ВЛ должны влиять квантово-размерные эффекты и ограничение миграции экситонного и внутрицентрового возбуждения в низкоразмерных системах [3,4], изменение кристаллического поля и электрон-фононного взаимодействия и другие факторы. Объектами большинства работ являются нанокристаллы, в частности, $ZnS:Mn^{2+}$ (см., например, [5–13]), в то время как двумерные структуры II–VI, содержащие ионы переходной группы, изучены слабо. В исследованных ранее структурах с квантовыми ямами (КЯ) $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{0.5}Mg_{0.5}Te$ [14] величина x приближалась к 0.4, поскольку при $x < 0.4$ экситонный уровень в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ оказывается ниже порога возбуждения $3d$ -оболочки Mn^{2+} , и ВЛ не наблюдается. В настоящей работе изучена широкозонная структура с КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$, рассмотрены кинетика ВЛ марганца и соотношение между излучением экситонов барьера $Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$, экситонов КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe$ и $3d$ -оболочки Mn^{2+} для различных значений x и ширины КЯ в зависимости от уровня оптического возбуждения.

2. Экспериментальные детали

Серия структур с КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$, содержащих по 100 периодов, была выращена методом

[¶] E-mail: avf@VA4678.spb.edu

молекулярно-пучковой эпитаксии. В образцах 1 и 2 с шириной КЯ $L_z = 7.8$ нм, т.е. равной 26 монослоям (МС), значение x равно 0.03 и 0.20 соответственно, в образцах 3 и 4 с $L_z = 2.1$ нм (7 МС) значение x также равно 0.03 и 0.20, толщина барьеров во всех структурах составляет 40 МС, или 12 нм. Люминесценция возбуждалась импульсным лазером на молекулярном азоте с энергией квантов 3.68 эВ (надбарьерное возбуждение, длительность импульсов 5 нс) и второй гармоникой импульсного лазера на IAG:Nd³⁺ с энергией квантов 2.33 эВ (подбарьерное возбуждение, длительность импульсов 160 нс).

3. Экситонная люминесценция

Во всех образцах наблюдаются полосы излучения, соответствующие экситонам КЯ (QWx) и барьера (Vx) (рис. 1). Энергии максимумов этих полос приведены для $T = 80$ К в таблице. Там же указаны энергии экситонов для объемных твердых растворов того же элементного состава, определенные по результатам работ [15,16]. Если данные этих работ точны, то величины E_{QS} в таблице соответствуют квантово-размерным сдвигам экситонных уровней QWx. Для образцов 3 и 4 с узкой КЯ E_{QS} равно 0.13 и 0.14 мэВ соответственно, и для образца 2 с широкой — 0.09 мэВ. Что касается образца 1, то, если использовать для $Zn_{1-x}Mn_xTe$ близкую к линейной концентрационную зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ из [15], величина E_{QS} в пределах ошибки измерений оказывается равной нулю. По-видимому, такой результат является следствием неточности данных о $E_g(x)$ в области малых концентраций марганца. Хорошо известно немонотонное изменение $E_g(x)$ в твердых растворах группы II–VI с анионным замещением [17,18]. Аналогичную зависимость дает катионное замещение в $Zn_{1-x}Mn_xSe$: в интервале от $0 < x < 0.05$ происходит уменьшение $E_g(x)$

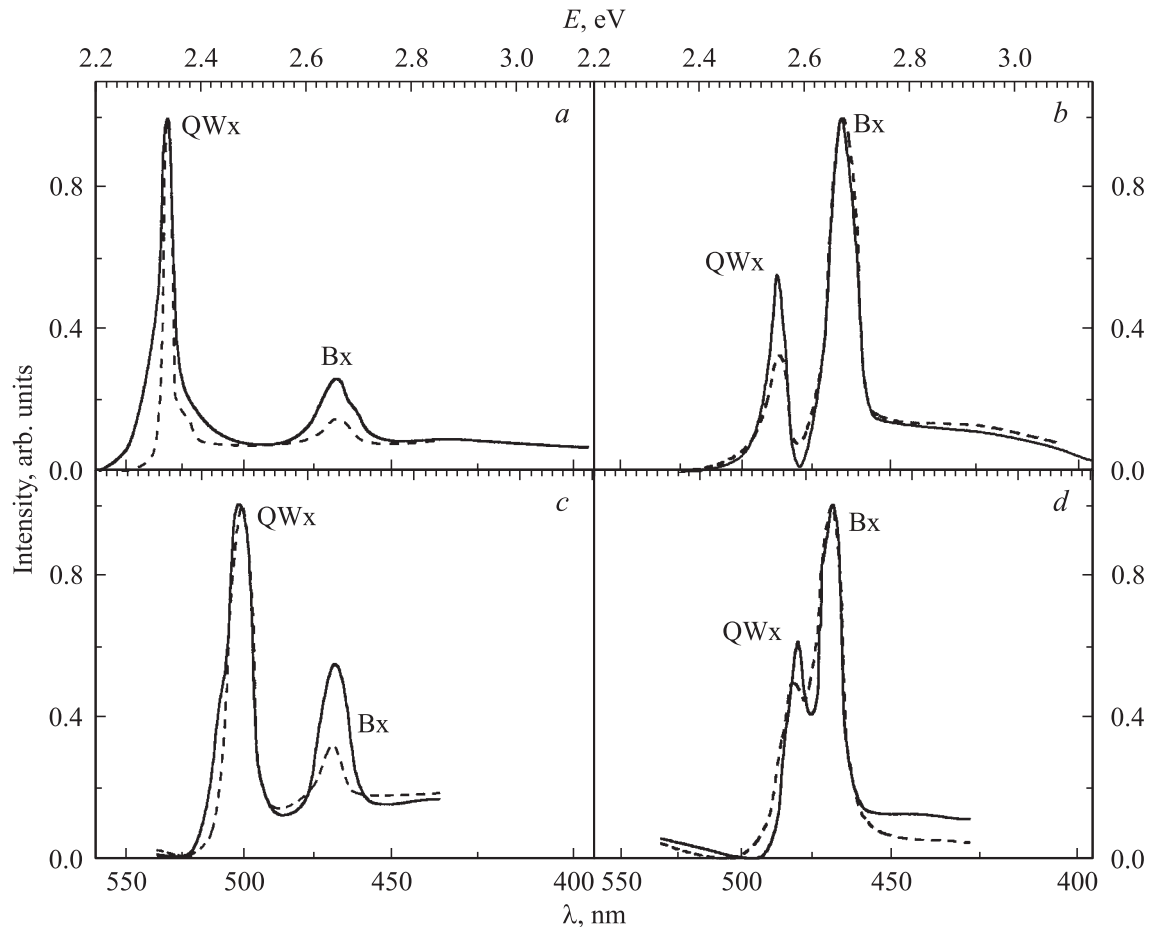


Рис. 1. Спектры излучения экситонов КЯ (QWx) и барьеров (Bx) в $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ при $I_E = 10^4$ (сплошные линии) и 10^6 (штриховые линии) $Вт \cdot см^{-2}$ для образцов 1–4: *a* — $x = 0.03$, $L_z = 26$ МС, *b* — образец 2, $x = 0.20$, $L_z = 26$ МС, *c* — образец 3, $x = 0.03$, $L_z = 7$ МС и *d* — образец 4, $x = 0.20$, $L_z = 7$ МС. Импульсное возбуждение квантами с энергией 3.68 эВ, $T = 80$ К.

на 170 мэВ, но при дальнейшем росте x $E_g(x)$ монотонно растет [19]. Таким же свойством, хотя и менее ярко выраженным, по-видимому, обладают и другие твердые растворы группы II–VI с марганцем. Таким образом, значения E_{QS} для КЯ с $x = 0.03$ будут соответствовать квантово-размерному сдвигу только при соответствующей коррекции величины $E_g(x)$ в области малых x .

Рассмотрим соотношение интенсивностей излучения экситонов QWx и Bx при $T = 80$ К (рис. 1). В образцах 2 и 4 экситонное излучение из КЯ значительно слабее излучения из барьера, тогда как в образцах 1 и 3 наблюдается обратная картина. Это отличие определяется эффективностью безызлучательной релаксации экситонов с передачей возбуждения в $3d$ -оболочку Mn^{2+} , которая намного выше в образцах с высокой концентрацией марганца. Определенное влияние на соотношение интенсивностей экситонов QWx и Bx может оказывать и скорость релаксации экситонов из барьера в КЯ, которая замедляется с уменьшением L_z , однако эксперимент показывает, что в нашем случае этот фактор не является основным.

Обратимся к влиянию уровня возбуждения I_E на соотношение интенсивностей экситонов QWx и Bx. При росте I_E от 10^4 до 10^6 $Вт \cdot см^{-2}$ в образцах 1 и 3 относительно усиливается экситон QWx, а в образцах 2 и 4, наоборот, относительно усиливается экситон Bx (рис. 1). Эти изменения спектров дают представление о соотношении скоростей релаксации экситона из КЯ в барьер и релаксации экситона QWx с возбуждением Mn^{2+} .

Энергетические характеристики (в эВ) экситонных состояний структур 1–4 при $T = 77$ К

Образец	E_{QW}	E_{X1}	ΔE_{QS}	E_B	E_{X2}	ΔE_{QWB}
1	2.35	2.35	0	2.66	2.67	0.31
2	2.55	2.46	0.09	2.68	2.67	0.13
3	2.48	2.35	0.13	2.66	2.67	0.18
4	2.60	2.46	0.14	2.66	2.67	0.06

Примечание. E_{QW} — экситон в КЯ, E_{X1} — экситон в объемном кристалле того же состава, $\Delta E_{QS} = E_{QW} - E_{X1}$, E_B — экситон в барьере, E_{X2} — экситон в объемном твердом растворе того же состава, $\Delta E_{QWB} = E_B - E_{QW}$.

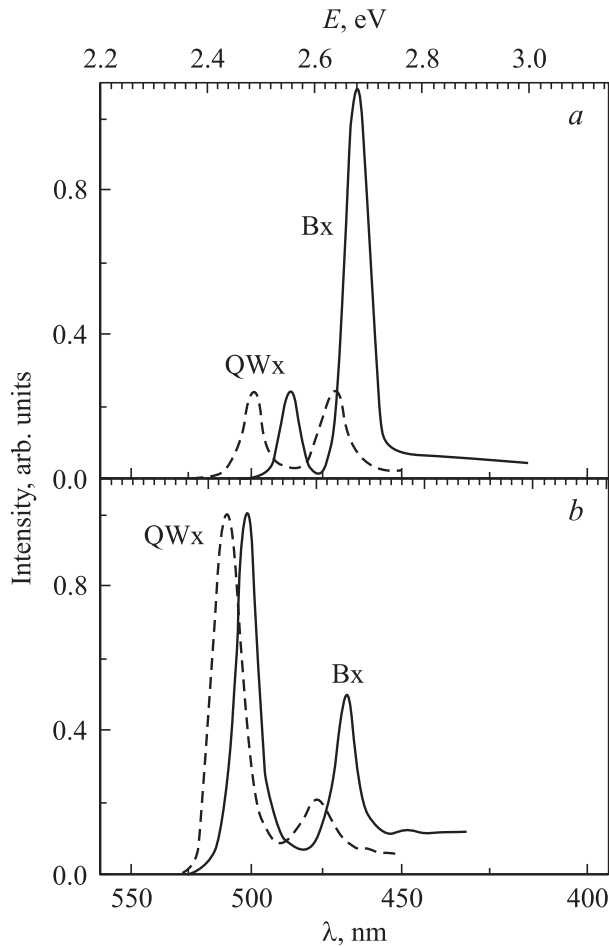


Рис. 2. Люминесценция экситонов КЯ (QWx) и барьеров (Vx) в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{Zn}_{0.59}\text{Mg}_{0.41}\text{Te}$ при $I_E = 10^6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; *a* — образец 2 ($x = 0.20$, $L_z = 26 \text{ МС}$), *b* — образец 3 ($x = 0.03$, $L_z = 7 \text{ МС}$). Импульсное возбуждение квантами с энергией 3.68 эВ, $T = 80$ (сплошные линии) и 270 К (штриховые линии). Спектры нормированы по максимуму экситона QWx.

В случае малой концентрации марганца его возбужденные состояния при $I_E = 10^6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ насыщаются, и экситон QWx усиливается относительно Vx даже при частичном насыщении релаксации экситона из барьера в КЯ ($Vx \rightarrow QWx$). При высокой концентрации марганца канал $QWx \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ далек от насыщения даже при сильной накачке, и частичное насыщение канала $Vx \rightarrow QWx$ усиливает относительно экситон барьера.

При повышении температуры от 80 К во всех структурах происходит относительное усиление экситона QWx (рис. 2), поскольку квазидвумерный экситон КЯ обладает большей энергией связи, чем трехмерный экситон барьера. Тем не менее при высоком уровне возбуждения излучение экситонов Vx наблюдается вплоть до комнатных температур. Следует отметить, что в отличие от структур с КЯ группы III-V [20] мы не наблюдали при температурах от 80 К до комнатной новых полос излучения, вплоть до $I_E = 10^6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

4. Внутрицентровая люминесценция Mn^{2+}

При увеличении времени задержки измерения ВЛ относительно возбуждающего импульса максимум ВЛ сдвигается в стороны меньших энергий по неоднородно уширенному контуру (рис. 3, *a*), поскольку время жизни возбужденного состояния $^4T_1 \text{ Mn}^{2+}$ изменяется по неоднородно уширенному контуру вследствие миграции возбуждения, а также по другим причинам. Наибольший сдвиг наблюдается в образце 4, что может быть следствием большой роли интерфейсов в образце с узкой КЯ. Большая концентрация марганца и узость КЯ в этом образце делает эффективным перенос возбуждения между внутриямыми и интерфейсными внутриямыми ионами марганца, а также релаксацию возбуждения на тушащих центрах около интерфейсов. Более слабый сдвиг максимума в образце 1 отражает ослабление миграции при малой концентрации марганца и меньшую роль интерфейсов в широких КЯ. Величина спектрального сдвига ВЛ Mn^{2+} в образце 1 в зависимости от задержки может определяться значительной концентра-

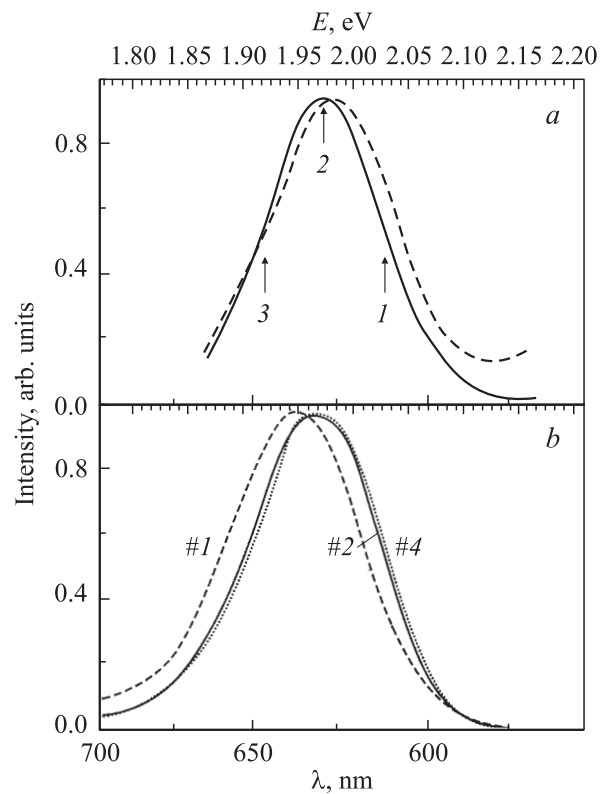


Рис. 3. Спектр ВЛ Mn^{2+} при $T = 80 \text{ К}$: *a* — полоса ВЛ при задержках 0 (штриховая линия) и 20 мкс (сплошная линия) относительно возбуждающего импульса в образце 2 ($x = 0.20$, $L_z = 26 \text{ МС}$), импульсное возбуждение квантами с энергией 2.33 эВ, $I_E = 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (стрелки — см. рис. 4, *b*); *b* — полоса ВЛ Mn^{2+} в образцах 1 ($x = 0.03$, $L_z = 26 \text{ МС}$), 2 ($x = 0.20$, $L_z = 26 \text{ МС}$) и 4 ($x = 0.20$, $L_z = 7 \text{ МС}$). Непрерывное возбуждение квантами с энергией 2.41 эВ, $I_E = 10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $T = 80 \text{ К}$.

цией одиночных ионов Mn^{2+} , на которых возбуждение локализовано и живет долго. Эти ионы находятся в более сильных по сравнению с марганцевыми кластерами кристаллических полях, и их излучение формирует низкоэнергетическое крыло контура ВЛ, поскольку при увеличении кристаллического поля энергия наименьшего возбужденного уровня $Mn^{2+} \ ^1T_4$ уменьшается, а основное состояние 6A_1 к полю нечувствительно.

Увеличение концентрации марганца в КЯ сдвигает максимум ВЛ в сторону больших энергий (рис. 3, *b*). Этот результат согласуется с увеличением постоянной решетки в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ при росте x , приводящем к ослаблению кристаллического поля. Сравнение спектров образцов 2 и 4 показывает, что изменение ширины КЯ слабо влияет на положение и форму полосы ВЛ. Это является результатом незначительного различия величин кристаллических полей для интерфейсных и внутренних ионов, что обусловлено близкими значениями постоянных решеток в $Zn_{0.59}Mn_{0.41}Te$ и $Zn_{0.80}Mn_{0.20}Te$ и общим анионом КЯ и барьера. Однако роль интерфейсных ионов Mn^{2+} остается особой, так как, во-первых, на интерфейсе понижается симметрия кристаллического поля и, во-вторых, в области интерфейса концентрируются дефекты.

Обратимся к кинетическим свойствам ВЛ Mn^{2+} , которые хорошо известны для объемных матриц (см., например, [21–26]), но практически не исследованы в КЯ. В образцах 2 и 4 при $T = 80$ К с ростом I_E сильно изменяется форма начального неэкспоненциального участка профиля затухания (рис. 4, *a*). Это отражает влияние уровня возбуждения на спектральную зависимость времени жизни состояния 4T_1 Mn^{2+} по его неоднородно уширенному контуру вследствие насыщения, изменения условий миграции, кооперативного эффекта (up-conversion) и других причин. При больших задержках затухание становится экспоненциальным, причем постоянная времени τ при одинаковой концентрации марганца оказывается большей в более широкой КЯ (13 и 11 нс в образцах 2 и 4 соответственно). Горизонтальная миграция внутрицентрового возбуждения более эффективна в широкой КЯ, тогда как в узкой КЯ возбужденные ионы оказываются ближе к интерфейсам. Зависимость τ от ширины КЯ указывает на то, что последнее обстоятельство оказывается важным, и это свидетельствует о значительной концентрации тушащих центров в области интерфейсов.

На рис. 4, *b* приведены профили затухания в максимуме полосы ВЛ при слабом возбуждении для всех исследованных образцов. Начальные вертикальные участки с очень быстрым затуханием на рис. 4, *b* и *c* не связаны с ВЛ Mn^{2+} , они являются вкладом хвоста короткоживущего экситонного излучения КЯ, который в образцах с малой концентрацией марганца сильнее как относительно ВЛ Mn^{2+} , так и абсолютно. Видно, что значение τ на экспоненциальных участках определяется главным образом концентрацией марганца. Если сравнивать образцы с малой концентрацией марганца,

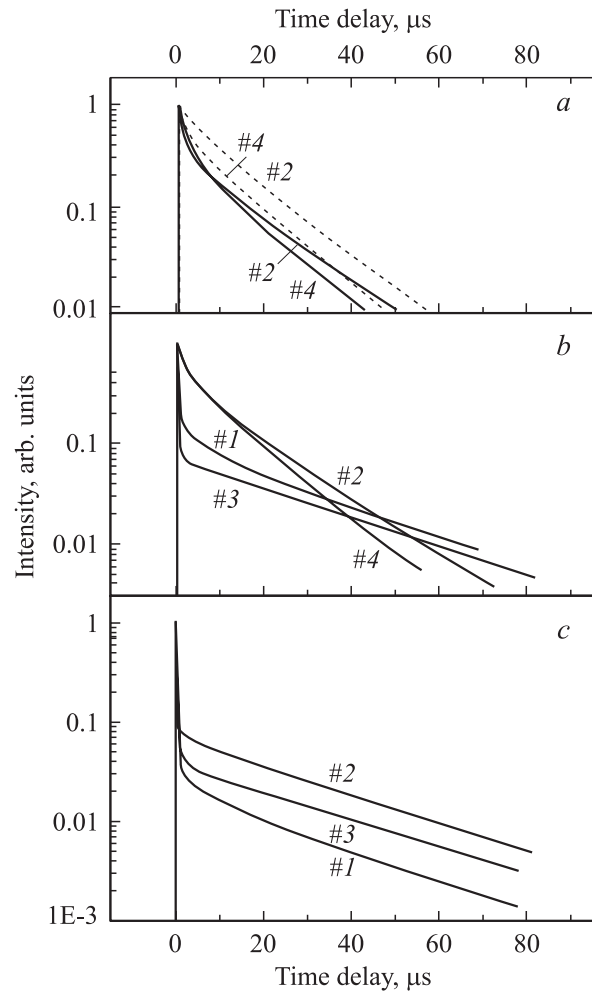


Рис. 4. Кинетика ВЛ Mn^{2+} в $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ при импульсном возбуждении квантами с энергией 2.33 эВ, $T = 80$ К. *a* — затухание в максимуме контура для образцов 2 ($x = 0.20$, $L_z = 26$ МС), 4 ($x = 0.20$, $L_z = 7$ МС) при уровнях возбуждения $I_E = 10^2$ (штриховые линии) и 10^5 (сплошные линии) Вт · см⁻²; *b* — затухание в максимуме контура для образцов 1–4 при $I_E = 10^2$ Вт · см⁻²; *c* — затухание в трех точках контура (указаны на рис. 3, *a*) для образца 3 ($x = 0.03$, $L_z = 7$ МС) при $I_E = 10^2$ Вт · см⁻². Интенсивности, нормированные при нулевых задержках, содержат вклады от хвостов быстро затухающей экситонной люминесценции (вертикальные отрезки на кинетических кривых).

то неэкспоненциальный участок сильнее выражен в образце 1 с широкими КЯ, поскольку в образце 3 сочетание малой концентрации Mn^{2+} с двумерностью марганцевых кластеров сильно ограничивает миграцию. Как уже говорилось ранее, эффективность миграции в большой степени определяет спектральную зависимость времени жизни возбужденного состояния 1T_4 по неоднородно уширенному контуру.

Профили затухания в образце 3 при слабом возбуждении с $I_E = 10^2$ Вт · см⁻² для центра и двух точек на полуширине полосы ВЛ (рис. 4, *c*) дают представление о спектральной зависимости кинетики при относитель-

но слабой миграции внутрицентрального возбуждения, в частности о времени выхода профиля затухания на экспоненциальный участок.

Таким образом, установлено, что соотношение интенсивностей экситонного излучения из КЯ и барьеров в структурах с КЯ $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ и его зависимость от уровня возбуждения определяется главным образом эффективностью передачи возбуждения от экситонов КЯ в $3d$ -оболочку Mn^{2+} . Зависимость кинетики ВЛ Mn^{2+} от ширины КЯ при одинаковой концентрации марганца указывает на существенную роль интерфейсов и переноса возбуждения поперек КЯ.

Список литературы

- [1] X. Yang, X. Xu. Appl. Phys. Lett., **77**, 797 (2000).
- [2] J.S. Lewis, M.R. Davidson, P.H. Holloway. J. Appl. Phys., **92**, 6646 (2002).
- [3] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1994).
- [4] R.N. Bhargava. J. Cryst. Growth, **214/215**, 926 (2000).
- [5] Wei Chen, F. Su, G. Li, A.L. Joly, J.-O. Malm, J.-O. Bovin. J. Appl. Phys., **92**, 1950 (2002).
- [6] Y. Kanemitsu, H. Matsubara, C.W. White. Appl. Phys. Lett., **81**, 535 (2002).
- [7] C. de Mello Donega, A.A. Bol, A. Meijerink. J. Luminesc., **96**, 87 (2002).
- [8] J. Zhou, Y. Zhou, S. Buddhudu, S.L. Ng, Y.L. Lam, H.Kam. Appl. Phys. Lett., **76**, 3513 (2000).
- [9] M. Tanaka, Y. Masumoto. Solid State Commun., **120**, 7 (2001).
- [10] W. Park, T.C. Jones, S. Schon, W. Tong, M. Chaichimansur, B.K. Wagner, C.J. Sommers. J. Cryst. Growth, **184/185**, 1123 (1998).
- [11] A.D. Dinsmore, D.S. Hsu, S.B. Qadri, J.O. Cross, T.A. Kennedy, H.F. Grey, B.R. Ratna. J. Appl. Phys., **88**, 4985 (2000).
- [12] M. Godlewski, V.Yu. Ivanov, P.J. Bergman, B. Monemar, Z. Golacki, G. Karczewski. J. Alloys Comp., **341**, 8 (2002).
- [13] D. Adachi, S. Hasui, T. Toyama, H. Okamoto. Appl. Phys. Lett., **77**, 1301 (2000).
- [14] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, Г. Karczewski. ФТТ, **46**, 1719 (2004).
- [15] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki, J. Furdyna. J. Appl. Phys., **91**, 2859 (2002).
- [16] J.T. Shin, W.C. Chiang, C.S. Yang, M.S. Kuo, W.C. Chou. J. Appl. Phys., **92**, 2446 (2002).
- [17] А.Ю. Наумов, С.А. Пермогоров, Т.Б. Попова, А.Н. Резницкий, В.Я. Жулай, В.А. Новожилов, Н.Н. Спендиаров. ФТП, **21**, 350 (1987).
- [18] B.K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, C. Wang. Appl. Phys. Lett., **85**, 4929 (2004).
- [19] Ma Ke-Jun, W. Giriat. Solid State Commun., **60**, 921 (1984).
- [20] В.Ф. Агемян, Ю.А. Степанов, И. Акаи, Т. Карасава, Л.Е. Воробьев, Д.А. Фирсов, А.Е. Жуков, В.М. Устинов, А. Зейлмейер, С. Шмидт, С. Ханна, Е. Зибик. ФТП, **38**, 585 (2004).
- [21] J. Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Japan, **66**, 1810 (1997).
- [22] J.D. Park, S. Yamamoto, J. Watanabe, K. Takamura, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Jpn, **66**, 3289 (1997).
- [23] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, В.Н. Якимович. ФТТ, **43**, 1562 (2001).
- [24] V.F. Agekyan, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov. J. Cryst. Growth, **214/215**, 391 (2001).
- [25] В.Ф. Агемян. ФТТ, **44**, 1921 (2002).
- [26] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, В.И. Константинов, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, В.Н. Якимович. ФТТ, **45** (2003).

Редактор Л.В. Беляков

Luminescence of $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ quantum well structures—exciton and intracentral light emission

V.F. Agekyan, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov,
Yu.A. Stepanov, U.V. Tazaev, N.G. Filosofov,
G. Karczewski*

V.A. Fock Institute of Physics,
St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia
* Institute of Physics, Polish Academy of Science,
02-668 Warsaw, Poland

Abstract The $Zn_{1-x}Mn_xTe/Zn_{0.59}Mg_{0.41}Te$ structures having different manganese concentrations and quantum well widths have been fabricated by the molecular beam epitaxy method. It is show that the saturation of Mn^{2+} excited states determines relative intensities of the quantum well and barrier excitons. The temperature influence and the Mn^{2+} central luminescence kinetics depend considerably on the manganese density and the quantum well width.