

Динамика релаксации внутриионного возбуждения Mn^{2+} в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$: зависимость от уровня оптической накачки

© В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов, В.Н. Якимович*

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

*Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2001 г.)

Изучена кинетика внутрицентровой $3d$ -люминесценции ионов Mn^{2+} в разбавленном магнитном полупроводнике $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ при уровнях импульсного возбуждения до $3.5 MW/cm^2$. При высоком уровне возбуждения и температуре $77 K$ кинетика сильно меняется по контуру полосы излучения. В затухании люминесценции можно выделить быструю и медленную компоненты, соответствующие возбуждению делокализованных и локализованных состояний в системе ионов марганца. Быстрая релаксация возбуждения делокализованных состояний в большей степени определяется кооперативным эффектом (*up-conversion*). При понижении температуры вклад быстрой компоненты в центре полосы излучения и на ее низкоэнергетическом крыле уменьшается вследствие ослабления роли делокализованных состояний, находящихся выше порога подвижности.

Изучение спектров поглощения и излучения $3d$ -оболочек ионов группы железа в различных кристаллических матрицах ведется уже давно. Модельной системой для таких исследований является двухвалентный ион марганца (см., например, [1–3]), имеющий в матрицах яркую видимую внутрицентровую люминесценцию (ВЛ), которая широко используется в электролюминесцентных устройствах [4,5]. Двухвалентные ионы группы железа изоэлектронно замещают катионы в полупроводниковых кристаллах группы II–VI, образуя твердые растворы с магнитной компонентой — разбавленные магнитные полупроводники (РМП), которые иногда называют полумангнитными полупроводниками. Большинство исследований РМП и квантовых систем на их основе проводится в двух направлениях: 1) электрон-ионное взаимодействие при высокой концентрации локализованных моментов магнитных ионов и связанные с ним магнитооптические эффекты на электронных (экситонных) состояниях; 2) ион-ионное взаимодействие и его влияние на магнитные свойства и внутрицентровые $3d$ -переходы в магнитных ионах.

Исследовать ВЛ Mn^{2+} в широком интервале концентраций от сильно разбавленных систем (изолированных ионов) до почти полного замещения немагнитного катиона марганцем в одной матрице типа II–VI не удается. В широкозонных кристаллах, например CdS и ZnS , высокая концентрация Mn приводит к сильной деформации кристаллической решетки вплоть до образования микровключений металлического марганца. В кристаллах $CdTe$ и $CdSe$, позволяющих получить твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xSe$ в широком диапазоне x , ширина запрещенной зоны $E_g(x)$ такова, что ВЛ наблюдается, начиная лишь с $x = 0.3–0.4$ (при малых значениях x $E_g(x)$ оказывается меньше энергии порога возбуждения $3d$ -оболочки марганца). Это создает определенные трудности в изучении зависимостей структуры спектра и кинетики ВЛ от уровня оптического возбуждения

для разных концентраций магнитных ионов. Объединить данные для различных матриц затруднительно ввиду сильного различия констант LS -связи в кристаллических решетках, содержащих разные элементы VI группы. Спин-решеточные процессы регулируются константой LS -связи, и время затухания $3d$ -люминесценции находится с ней в обратной зависимости. По этим причинам до сих пор отсутствует достаточно полная картина ВЛ Mn^{2+} и других магнитных ионов в кристаллических матрицах полупроводников группы II–VI. Времена затухания ВЛ для одиночных атомов марганца и больших кластеров должны отличаться на порядки. При миграции возбуждения по кластерам, во-первых, облегчается взаимодействие $3d$ -электронов с акустическими фононами, а во-вторых, увеличивается вероятность релаксации на других возбужденных ионах Mn^{2+} и на дефектах.

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства взаимодействия и конкуренции внутрицентровых и обычных зонных состояний в процессе релаксации электронного возбуждения в РМП. Так, в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при росте x от значения 0.4 происходит быстрое ослабление люминесценции экситонов типа Ванье в связи с переносом возбуждения от зонных состояний в $3d$ -оболочку марганца. Условия возбуждения, способствующие быстрой релаксации с излучением оптических фононов на уровень экситона Ванье, резонансно усиливают излучение с этого уровня, одновременно ослабляя ВЛ. Известно также, что введение ионов группы железа в кристаллическую решетку полупроводников приводит к исчезновению эффекта оптической ориентации электронов проводимости вследствие быстрой релаксации направления их спинов на моментах магнитных ионов.

Положение наиболее низкого терма T_1 возбужденного состояния $3d$ -оболочки иона Mn^{2+} в кубической решетке существенно зависит от величины локального кристаллического поля, в то время как на положение терма

основного состояния 6A_1 величина поля влияет значительно слабее. По этой причине параметры внутрицентровых оптических переходов, в частности энергия порога поглощения и максимум полосы излучения, зависят от локальной симметрии, элементного состава решетки, катион-катионного и катион-анионного расстояний. В различных матрицах типа II–VI положение максимума полосы ВЛ Mn^{2+} может меняться в пределах нескольких десятых eV. В работе [6] предложено по сдвигу максимума ВЛ Mn^{2+} изучать температурное изменение постоянной решетки в широкозонных материалах. Аналогичную информацию можно получить при всестороннем сжатии образцов по изменению стоковых потерь, сдвигу полосы ВЛ и изменению ее формы в образцах с различной относительной концентрацией магнитных и немагнитных ионов. Это особенно актуально для многокомпонентных твердых растворов, содержащих один магнитный и два немагнитных иона ($Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$ и др.) [7]. Важность таких трехкатионных растворов определяется возможностью независимо изменять ширину запрещенной зоны $E_g(x, y)$ и магнитные свойства, определяющиеся значением x .

На основе РМП создан ряд квазидвумерных полупроводниковых структур, наиболее исследованной из которых является $CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe$. В последние годы стали изучаться структуры с $x > 0.4$, в барьерном материале которых наблюдается ВЛ [3]. В этом случае медленная релаксация возбуждения в $3d$ -оболочках барьерных магнитных ионов может существенно повлиять на динамику фотоносителей в немагнитных квантовых ямах. Недавно были синтезированы нанокристаллы РМП, в том числе их самоорганизованные системы [8,9]. В нанокристаллах благодаря квантово-размерному увеличению E_g возможно наблюдение ВЛ Mn^{2+} в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xSe$ при более низких концентрациях марганца, чем в объемных кристаллах. Кроме того, вследствие более сильной гибридизации p - и s -состояний с d -состояниями в условиях квантового ограничения следует ожидать изменений квантового выхода и кинетики ВЛ. Эти новые системы и направления исследований повышают интерес к более детальному изучению электро- и фотолюминесценции ионов марганца в различных полупроводниковых матрицах.

В кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с $x > 0.4$ ВЛ представляет собой полосу с полушириной 0.2 eV и максимумом около 2.0 eV. В некоторых работах предполагалось, что эта полоса связана с переходом электрона из $3d$ -оболочки на уровни валентной зоны. Однако в таком случае должно наблюдаться заметное влияние на полосу магнитного поля, приводящего к гигантскому зеемановскому расщеплению дырочных уровней. Такое влияние отсутствует, и полосу следует интерпретировать как внутрицентровый переход. Кинетика ВЛ Mn^{2+} в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ изучалась в [10–12]. О том, что свойства этой люминесценции далеки от полного понимания, свидетельствует неожиданный вывод работы [13]. В ней утверждается, что с ростом температуры неоднородное уширение контура полосы ВЛ Mn^{2+} в $Cd_{0.54}Mn_{0.46}Te$ и $Cd_{0.3}Mn_{0.7}Te$

уменьшается и исчезает полностью при $T > 60$ К. С этим нельзя согласиться, поскольку даже при селективном моноэнергетическом возбуждении за время жизни успевает произойти перераспределение возбуждения по неоднородно уширенному ансамблю ионов Mn^{2+} . Это, в частности, доказывается сильным изменением кинетики по контуру полосы ВЛ Mn^{2+} в экспериментальных условиях, использованных в работе [13]. Максимальный сдвиг полосы 2 eV, достигнутый при задержке регистрации ВЛ, был использован в [10] для оценки однородного и неоднородного вкладов в контур полосы. Эта оценка, которая является довольно грубой, дает неоднородное уширение около 0.06 eV.

О роли неоднородного уширения в ВЛ РМП группы II–VI, содержащих марганец, можно судить по спектрам $ZnS:Mn^{2+}$ [14], из которых следует, что бесфоновые линии излучения пар и одиночных ионов Mn^{2+} значительно отличаются по энергии. Дополнительный вклад в неоднородное уширение вносит сосуществование областей с различной локальной симметрией решетки (структурных дефектов) и примесей. В кубическом $Cd_{1-x}Mn_xTe$, обычно имеющем структуру цинковой обманки, при больших значениях x возникают микродомены со структурой каменной соли. В этом случае тетраэдрическое анионное окружение иона марганца меняется на октаэдрическое, что, естественно, заметно влияет на величину кристаллического поля.

Кинетика ВЛ системы взаимодействующих ионов с незастроенными внутренними оболочками в кристаллических матрицах зависит от уровня оптического возбуждения. В наших предыдущих работах [15,16] было обнаружено насыщение полосы 2 eV ВЛ Mn^{2+} при сильном возбуждении РМП $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$ и изучено интегральное изменение кинетики ВЛ при повышении интенсивности оптического возбуждения I_{ex} . В настоящей работе исследуется спектральная зависимость кинетики по контуру полосы ВЛ в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ при различных температурах и значениях I_{ex} .

1. Спектрально-кинетические свойства $3d$ -люминесценции в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$

Монокристаллы $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ были выращены методом Бриджмена. Спектры с временным разрешением около 0.2 μs и кинетические зависимости затухания полосы 2 eV ВЛ регистрировались от свежих сколов при $T = 77$ и 4 К. Оптическое возбуждение осуществлялось второй гармоникой неодимового лазера на АУГ с энергией квантов 2.34 eV и частотой повторения импульсов 2 kHz. Сечение светового пучка на поверхности образца оценивалось как 10^{-5} cm^2 , значение I_{ex} на поверхности кристалла доходило до 4.5 MW/cm^2 . Энергия лазерных квантов меньше энергии основного уровня экситона Ванье в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$, так что возбуждались непосредственно $3d$ -оболочки Mn^{2+} .

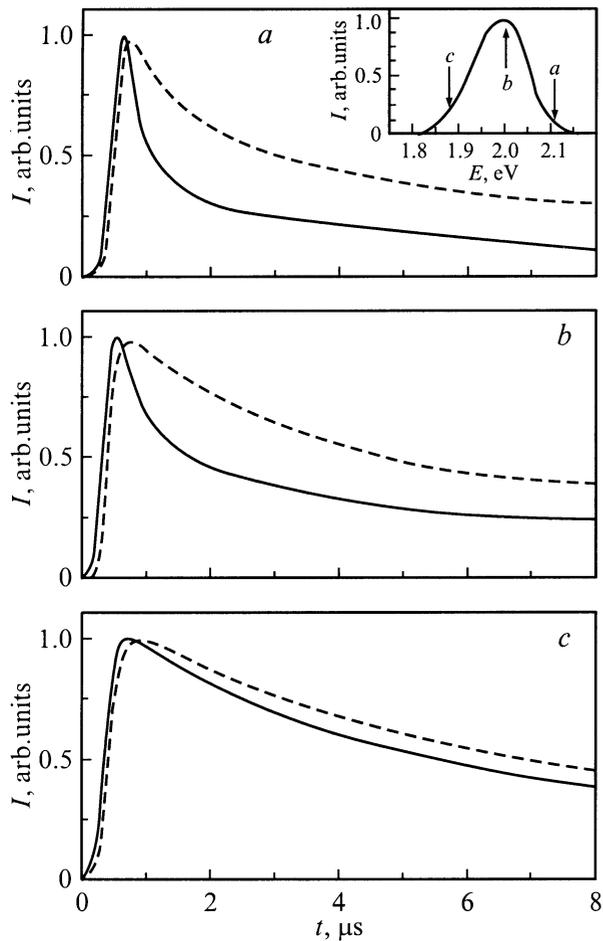


Рис. 1. Временные зависимости затухания ВЛ Mn^{2+} в $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ при $T = 77\text{ K}$ для уровней возбуждения 150 kW/cm^2 (штриховые линии) и 3.5 MW/cm^2 (сплошные линии). На вставке показаны точки контура полосы ВЛ, соответствующие случаям *a–c*. Кривые нормированы по максимальной интенсивности ВЛ.

Кинетика ВЛ имеет сильную спектральную зависимость и меняется при повышении уровня возбуждения. Затухание люминесценции по контуру полосы 2 eV при 77 K показано на рис. 1. Измерения кинетики по контуру этой полосы проводились и ранее [10–12], но влияние плотности возбуждения в этих работах не изучалось. Видно, что с ростом I_{ex} время затухания ВЛ уменьшается, особенно сильно это проявляется на коротковолновом крыле полосы. При значениях I_{ex} , использованных в [10], кинетика ВЛ при $T = 77\text{ K}$ одинакова в двух точках на полувысоте контура полосы по разные стороны от максимума. Мы установили, что уже при $I_{\text{ex}} = 50\text{ W/cm}^2$ затухание ВЛ по контуру полосы 2 eV заметно меняется даже при сравнительно высокой температуре $T = 77\text{ K}$, ускоряясь в высокоэнергетическую сторону. Временная задержка максимальной интенсивности ВЛ по отношению к максимуму лазерного импульса при увеличении I_{ex} уменьшается. В затухании ВЛ при $T = 4\text{ K}$ (рис. 2)

проявляются похожие особенности, однако кинетика сильнее зависит от точки на контуре полосы ВЛ и значительно слабее от уровня возбуждения I_{ex} .

Анализ временных зависимостей затухания ВЛ дает следующие результаты. Можно выделить две компоненты: быструю и медленную. Короткоживущая компонента значительна на высокоэнергетическом краю полосы при сильном возбуждении. При низких значениях $I_{\text{ex}} \leq 70\text{ kW/cm}^2$ на низкоэнергетическом краю полосы проявляется лишь медленная компонента. В области максимума полосы 2 eV значителен вклад обеих компонент. При $T = 77\text{ K}$ характерное время затухания медленной компоненты $t_1 = 5\text{ }\mu\text{s}$; оно слабо меняется при изменении уровня возбуждения. При $T = 4\text{ K}$ время t_1 сильнее зависит от I_{ex} , оно составляет $16\text{ }\mu\text{s}$ для $I_{\text{ex}} = 3.5\text{ MW/cm}^2$ и $27\text{ }\mu\text{s}$ для $I_{\text{ex}} = 50\text{ kW/cm}^2$ (последнее значение близко к полученному в [10]). Что касается времени затухания быстрой компоненты t_2 , то оно не превышает временного разрешения экспериментальной

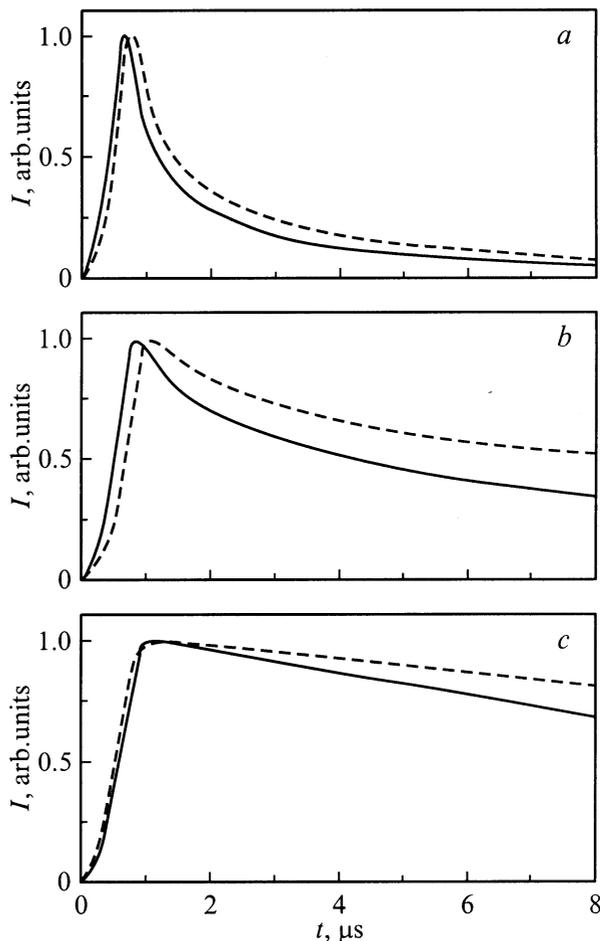


Рис. 2. Временные зависимости затухания ВЛ Mn^{2+} в $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ при $T = 4\text{ K}$ для уровней возбуждения 150 kW/cm^2 (штриховые линии) и 3.5 MW/cm^2 (сплошные линии). Случаи *a–c* соответствуют трем точкам контура полосы ВЛ, указанным на рис. 1. Кривые нормированы по максимальной интенсивности ВЛ.

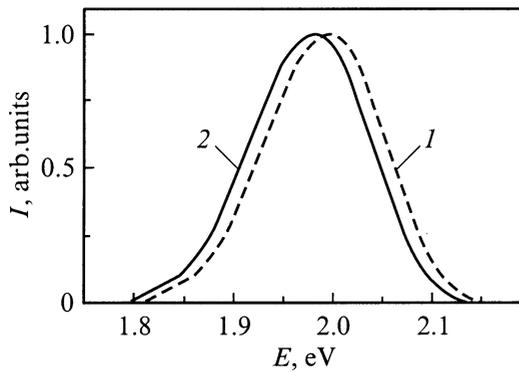


Рис. 3. Нормированные спектры ВЛ Mn^{2+} $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ в момент импульса возбуждения (1) и с временной задержкой $6 \mu s$ (2). $T = 77 K$.

установки $0.2 \mu s$. На рис. 3 показан сдвиг полосы ВЛ $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ для $I_{ex} = 3.5 MW/cm^2$ и $T = 77 K$ при введении временной задержки. Уменьшение уровня возбуждения до $I_{ex} = 150 kW/cm^2$ также смещает полосу ВЛ в сторону меньших энергий при регистрации спектров с нулевой временной задержкой. При $I_{ex} = 3.5 MW/cm^2$ задержка $\tau = 6 \mu s$ не только сдвигает максимум полосы на $0.02 eV$ в сторону низких энергий, но и уменьшает ее полуширину. Такое поведение спектра связано с влиянием уровня возбуждения на миграцию возбуждения и энергетическую релаксацию по неоднородно уширенным состояниям. Далее обсуждаются в основном характеристики спектров при высоких уровнях возбуждения.

2. Обсуждение релаксации возбуждения $3d$ -оболочек Mn^{2+} в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$

Быструю и медленную компоненты в кинетике ВЛ Mn^{2+} при низких температурах следует отнести к двум типам состояний возбужденной системы ионов Mn^{2+} . Для описания миграции возбуждения по ионам Mn^{2+} может быть использована модель экситонов Френкеля. Электронные состояния концентрированной системы ионов Mn^{2+} соответствуют энергетическому спектру кластеров большого размера, в том числе бесконечного кластера, и включают как квазизонные, так и локализованные состояния. Возбуждения в системе взаимодействующих ионов Mn^{2+} , в частности их свойства, связанные с неоднородным уширением, должны иметь некоторые общие черты с возбуждениями системы экситонов большого радиуса в твердых растворах полупроводников [17], естественно, при учете сильного различия временных и энергетических параметров. Для возбужденных состояний ионов Mn^{2+} в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ можно ввести понятие порога подвижности, выше которого френкелевский экситон малого радиуса делокализуется. При низких температурах короткоживущая и долгоживу-

щая компоненты, вносящие различный вклад в кинетику затухания ВЛ при разных интенсивностях возбуждения (рис. 2), отвечают соответственно делокализованным и локализованным возбуждениям.

Остановимся на происхождении локализованных состояний. В работе [14], где была изучена ВЛ широкозонных кристаллов $ZnS:Mn^{2+}$ с малой концентрацией марганца, установлено значительно более высокое энергетическое положение бесфононной линии излучения изолированных ионов марганца по сравнению с бесфононной линией марганцевых пар. Отсюда следует, что бесфононные линии больших кластеров имеют еще меньшую энергию (замещение цинка марганцем увеличивает кристаллическое поле). Тот факт, что при увеличении кристаллического поля полоса ВЛ Mn^{2+} в кристаллах группы II-VI действительно сдвигается в низкоэнергетическую сторону, следует из опытов по всестороннему сжатию [18]. Время затухания ВЛ изолированных ионов на порядок больше времени затухания ВЛ в парах и кластерах большего размера. По этой причине высокоэнергетическому краю полосы $3d$ -люминесценции $ZnS:Mn^{2+}$ соответствует более медленная кинетика. В $Cd_{1-x}Mn_xTe$ замещение кадмия марганцем уменьшает кристаллическое поле и сдвигает полосу ВЛ в сторону больших энергий [16], т.е. в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ возбужденные $3d$ -состояния с наименьшей энергией принадлежат тем ионам марганца, которые имеют в ближайшем катионном окружении максимальное число ионов кадмия. Таким образом, между РМП $Zn_{1-x}Mn_xS$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в этом смысле существует принципиальное различие. В первом случае низкоэнергетическая область ВЛ формируется излучением ионов Mn^{2+} , имеющих в своем окружении максимальное число ионов марганца. Во втором (нашем) случае хвост локализованных состояний с большим временем затухания ВЛ соответствует ионам марганца, которые являются одиночными, входят в состав малых кластеров или находятся на периферии больших марганцевых кластеров.

В результате насыщения энергетического хвоста локализованных состояний системы ионов Mn^{2+} при росте I_{ex} усиливается роль быстрой компоненты в кинетике ВЛ. В условиях такого насыщения становится важным вопрос об изменении динамики экситонов Френкеля, находящихся выше порога подвижности, и их вкладе в люминесценцию, поскольку эти возбуждения перестают "уходить" в локализованную систему (миграция замыкается в делокализованной системе). Похожая ситуация была экспериментально и теоретически исследована для экситонов большого радиуса, взаимодействующих с флуктуационными потенциалами, в твердых растворах $CdS_{1-x}Se_x$ [19]. Оценки показывают, что при $I_{ex} = 3.5 mW/cm^2$ концентрация возбужденных ионов лишь на один-полтора порядка меньше их полной концентрации. В таких условиях хвост плотности состояний, соответствующий локализованным состояниям, определенно должен насыщаться. Высокоэнергетический

сдвиг максимума полосы ВЛ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при росте I_{ex} подтверждает усиление вклада делокализованных возбуждений.

При анализе структуры полосы ВЛ необходимо учесть, что бесфононные переходы имеют фононные реплики с различным числом излучаемых фононов. Эти реплики во много раз интенсивнее бесфононных переходов и имеют большую протяженность по энергии. О сильном взаимодействии с фононами $3d$ -электронов иона Mn^{2+} , помещенного в решетку кристалла группы II–VI, свидетельствует большой стоксовский сдвиг между максимумами поглощения и люминесценции, составляющий в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 0.3 eV. К такому же выводу приводит анализ структуры полосы излучения сильно разбавленной системы ионов марганца в широкозонных кристаллах ZnS , где отчетливо видны слабые бесфононные линии и их сильные реплики с участием акустических и оптических фононов [14]. На основе спектров разбавленных систем можно сделать оценку энергетического интервала, вносящего заметный вклад в бесфононное излучение. Разница энергетических положений уровня 4T_1 ионов марганца, имеющих ближайшими соседями катионного окружения только ионы Cd (изолированный Mn) или только ионы Mn (Mn внутри кластера), для $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ составляет около 0.1 eV. С учетом того, что при столь больших концентрациях изолированные ионы и пары марганца существуют лишь номинально благодаря статистическим флуктуациям концентрации катионных компонент, интервал неоднородного уширения можно оценить как 0.05 eV. Таким образом, протяженность бесфононных состояний в несколько раз меньше полуширины контура полосы 2 eV ВЛ, при этом сдвиг максимума фононных реплик соответствует энергии приблизительно десяти LO-фононов типа CdTe или MnTe. Кинетика ВЛ в различных точках полосы 2 eV определяется в основном наложением фононных реплик различных бесфононных состояний. Лишь крайние области контура полосы при низких температурах формируются только верхними или только нижними состояниями неоднородно уширенного спектра излучения экситонов Френкеля: низкоэнергетический край определяется излучением хвоста фононного крыла самого низкого по энергии бесфононного состояния марганца (локализованные состояния), высокоэнергетический край — излучением самого высокого по энергии бесфононного состояния (ионы Mn^{2+} внутри большого марганцевого кластера). При высокой температуре, когда заметен вклад антистоксовского излучения, картина становится еще более сложной. Сильно упрощенная схема формирования полосы 2 eV показана на рис. 4.

В условиях сильного возбуждения, когда хвост локализованных состояний насыщается, эффективность миграции экситонов Френкеля возрастает даже при низких температурах. Как уже отмечалось, при максимальных значениях I_{ex} концентрация возбужденных ионов составляет значительную долю полной концентрации Mn^{2+} .

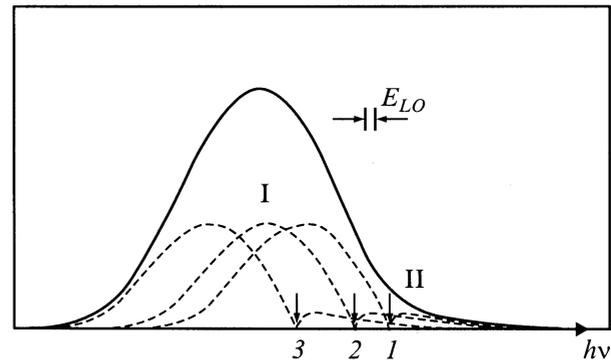


Рис. 4. Упрощенная схема образования полосы ВЛ Mn^{2+} в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. 1–3 — бесфононное излучение (поглощение) изолированных ионов, малых и больших кластеров, I и II — реплики с излучением и поглощением фононов. E_{LO} — характерная энергия оптических фононов.

Тушение ВЛ определяется двумя процессами: переносом возбуждения на примеси и собственные дефекты и кооперативным эффектом (КЭ) [20], который часто называют "up-conversion". Вероятность КЭ зависит линейно от параметра, описывающего миграцию, и квадратично от концентрации возбужденных центров. В нашем случае КЭ соответствует переходу экситона Френкеля с возбужденного иона Mn^{2+} на уже возбужденный ион. В результате перехода один ион возбуждается с уровня 4T_1 на еще более высокий уровень, а другой переходит в основное состояние 6A_1 . После этого происходит безызлучательная релаксация в сильно возбужденном ионе до уровня 4T_1 с последующим излучательным переходом на уровень 6A_1 . Релаксация может идти и через обычные зонные состояния до уровня экситона Ванье, имеющего в $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ энергию 2.4 eV, после чего возбуждение передается обратно в $3d$ -оболочку Mn^{2+} . Именно эти процессы проявляются в свойствах ВЛ при увеличении I_{ex} как ускорение ее затухания и насыщение полосы 2 eV по интенсивности. Наложение зонных состояний полупроводника $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на систему возбужденных состояний иона Mn^{2+} не позволяет непосредственно наблюдать КЭ как люминесценцию из высоколежащих возбужденных состояний $3d$ -оболочки.

Можно проследить за насыщением ВЛ $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ с ростом I_{ex} в разных точках полосы 2 eV при различных временных задержках относительно максимума возбуждающего импульса (рис. 5). Видно, что на низкоэнергетическом крыле насыщение ВЛ ярко выражено, увеличение задержки регистрации ВЛ при постоянном значении I_{ex} также усиливает насыщение. Поскольку на низкоэнергетическом крыле и при значительной задержке проявляются лишь локализованные состояния, эксперимент свидетельствует об их насыщении. В работе [15] приведены зависимости интенсивности ВЛ от I_{ex} для различных точек полосы 2 eV в условиях непрерывной регистрации спектра. Эти зависимости в спектральном

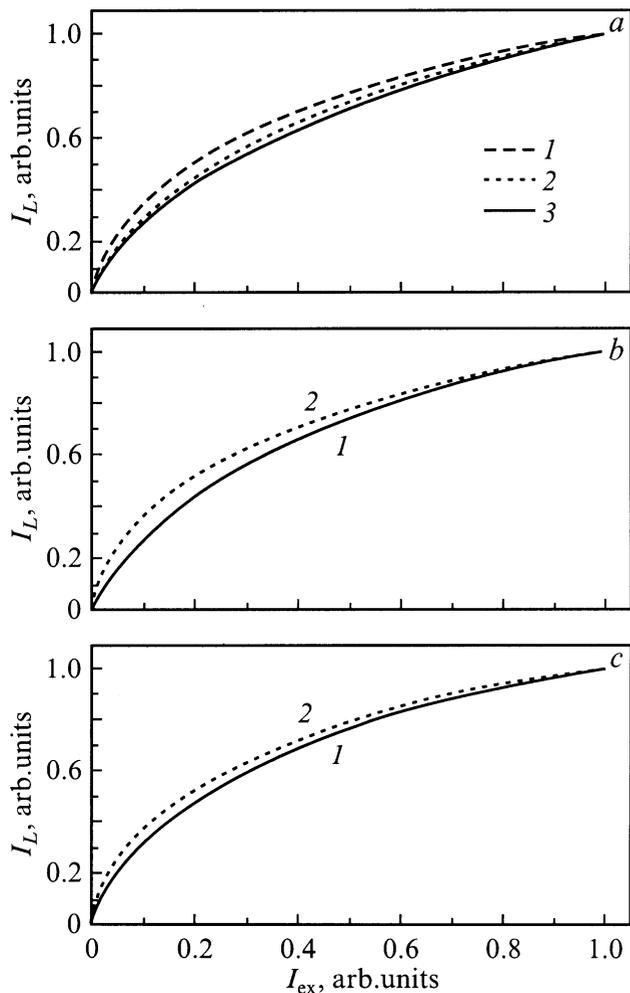


Рис. 5. Зависимости интенсивности ВЛ Mn^{2+} I_L от уровня оптического возбуждения I_{ex} при $T = 77$ К. *a* — I_L в момент возбуждения для фотонов с энергиями 1.92 (1), 2.01 (2) и 2.08 eV (3); *b* и *c* — I_L в момент возбуждения (1) и с задержкой 6 μs (2) для энергий 2.01 и 1.92 eV. Значения I_L нормированы при $I_{ex} = 1$, что соответствует 3.5 MW/cm².

интервале 1.9–2.1 eV меняются слабо, видимо вследствие наложения фоновых реплик различных бесфононных состояний. При нагревании образца от 4 до 77 К насыщение ВЛ достигается при меньшем значении I_{ex} . Такое поведение ВЛ можно объяснить уменьшением числа локализованных состояний и усилением миграции, приводящей к КЭ на делокализованных квазизонных состояниях. При сильном оптическом возбуждении роль КЭ как существенно нелинейного явления должна усиливаться по сравнению с другими механизмами. Кооперативное тушение, которое в нашем случае насытит практически невозможно, вносит максимальный вклад на начальной стадии затухания ВЛ, когда общее число возбужденных ионов марганца велико. Большое влияние уровня возбуждения на кинетику ВЛ при $T = 77$ К является результатом усиления роли делокализованных

состояний по мере роста I_{ex} . Подтвердить существенный вклад КЭ в насыщение ВЛ можно непосредственным наблюдением уменьшения времени жизни делокализованных состояний при увеличении I_{ex} .

При охлаждении образца от 77 до 4 К время затухания медленной компоненты ВЛ увеличивается, что можно объяснить ослаблением электрон-фононного взаимодействия. При 4 К проявляется и другое отличие — уменьшение времени затухания медленной компоненты по мере роста уровня возбуждения. Это, скорее всего, связано с заполнением состояний, имеющих малую энергию локализации и сравнительно большую плотность состояний. Для таких состояний благодаря тунелированию возможен аналог КЭ.

Обращают на себя внимание малый вклад медленной компоненты и слабая зависимость кинетики затухания ВЛ от I_{ex} на высокоэнергетическом крыле полосы при 4 К, тогда как при 77 К картина совершенно иная (рис. 1, *a* и 2, *a*). Миграция возбуждения при 4 К происходит только с понижением энергии, и кинетика затухания ВЛ на высокоэнергетическом краю полосы определяется скоростью релаксации возбуждения в более низкие состояния. Вклад в замедление кинетики на высокоэнергетическом крыле полосы ВЛ при нагревании образца вносит не только миграция с поглощением фононов, но и усиление антистоксовских фононных реплик глубоких долгоживущих бесфононных состояний.

Количественное описание динамики экситонов Френкеля должно включать две подсистемы возбуждений $3d$ -оболочек Mn^{2+} : локализованную и делокализованную. Процесс возбуждения и его релаксации может быть описан в рамках двухуровневой схемы ${}^6A_1 - {}^4T_1$, где достигается насыщение локализованных возбужденных состояний, которые заселяются в основном через делокализованные состояния. Нелинейность в делокализованной подсистеме возникает в результате КЭ. Для количественного рассмотрения этих процессов требуется определение плотности локализованных состояний, динамики их заселения и параметров, описывающих кооперативный процесс.

Тушащие центры могут влиять на динамику релаксации возбуждения при росте I_{ex} различным образом. В случае усиления миграции возбуждения в условиях насыщения локализованных состояний марганца тушение на примесях и дефектах внесет вклад в нелинейность зависимости ВЛ от I_{ex} . При насыщении тушащих примесных и дефектных состояний квантовый выход ВЛ должен возрасти. Концентрация примесей и дефектов в наших образцах на три порядка меньше полной концентрации ионов марганца, т.е. ответ на вопрос о том, что насыщается быстрее (дефекты и примеси или локализованные состояния марганца), не очевиден. Основными примесями, ответственными за тушение ВЛ, могут быть элементы группы железа, отличные от марганца. К собственным тушащим центрам следует отнести структурные дефекты, меняющие тетраэдрическое анионное окружение катиона на октаэдрическое. Сильное влияние

структурных дефектов на спектральное положение ВЛ Mn^{2+} подтверждается экспериментами по всестороннему сжатию РМП $Zn_{1-x}Mn_xS$ [21]. Индуцированный сильным сжатием фазовый переход решетки $Zn_{1-x}Mn_xS$ от структуры цинковой обманки к структуре каменной соли сопровождается тушением полосы ВЛ 2.1 eV и разгоранием полосы 1.4 eV.

Рост концентрации марганца способствует уменьшению относительной доли ионов марганца, которые имеют в ближайшем катионном окружении много ионов кадмия. Это должно уменьшать неоднородное уширение и ослаблять хвост локализованных состояний, усиливая тем самым роль КЭ. Возможно, что ослабление полосы излучения 2 eV, которое наблюдается при росте x в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в интервале 0.6–0.8, связано не только с усилением КЭ, но и с увеличением концентрации структурных дефектов. Высказанные соображения о динамике релаксации возбуждения $3d$ -оболочки ионов марганца согласуются с тем, что при увеличении концентрации марганца и повышении температуры насыщение ВЛ достигается при меньших значениях I_{ex} [15].

В температурной зависимости интенсивности полосы 2 eV наблюдается ее резкое ослабление при нагревании образца выше 80 K. Эта область температур в нашей модели соответствует тепловой делокализации экситонов Френкеля, которая сопровождается уменьшением квантового выхода ВЛ за счет тушения на примесях и КЭ. Продолжая аналогию с экситонами типа Ванье в полупроводниковых твердых растворах группы II–VI, отметим, что термическая делокализация экситонов Ванье ослабляет интегральную экситонную люминесценцию на один-два порядка. Существуют два типа трансформации спектра излучения экситона Ванье при росте температуры. В одном случае ($CdS_{1-x}S_x$) ослабляется полоса локализованных экситонов и одновременно появляется и усиливается полоса свободных экситонов [22], в другом ($Zn_{1-x}Cd_xSe$) происходит плавный сдвиг единственной полосы излучения в сторону больших энергий к позиции пика поглощения свободных экситонов [23]. Поведение ВЛ марганца в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с $x > 0.4$ соответствует второму случаю.

Таким образом, проведенное исследование позволило определить влияние уровня оптического возбуждения на кинетические свойства $3d$ -люминесценции марганца в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ по контуру полосы излучения при 4 и 77 K. В затухании люминесценции выделены медленная и быстрая компоненты, соответствующие при низких температурах локализованным и делокализованным возбужденным состояниям энергетического спектра $3d$ -электронов ансамбля ионов Mn^{2+} . При увеличении уровня возбуждения локализованные состояния насыщаются, и на делокализованных состояниях развивается кооперативный процесс.

Список литературы

- [1] O. Goede, W. Heimbrodt. Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 11 (1988).
- [2] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [3] J. Nakahara, K. Takamura, S. Yamamoto. Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 223 (1999).
- [4] M. Beale. Phil. Mag. **B68**, 573 (1993).
- [5] X. Yang, X. Xu. Appl. Phys. Lett. **77**, 797 (2000).
- [6] H. Schenk, M. Wolf, G. Mackh, U. Zehnder, W. Ossau, A. Wang, G. Landwehr. J. Appl. Phys. **79**, 8704 (1996).
- [7] V.F. Aguekian, L.K. Gridneva, A.Yu. Serov. Solid State Commun. **87**, 635 (1993).
- [8] R.N. Bhargava, D. Gallagher. Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1994).
- [9] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Takamasu, G. Kudo. J. Lumin. **87–89**, 396 (2000).
- [10] E. Muller, W. Gebhardt, V. Gerhardt. Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 209 (1982).
- [11] В.Ф. Агемян, Ф. Зунг, Р. Швабе. ФТТ **29**, 1685 (1987).
- [12] J.D. Park, S. Yamamoto, J. Watanabe, K. Takamura, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Jap. **66**, 3289 (1997).
- [13] J. Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Jap. **66**, 1810 (1997).
- [14] H.E. Gumlich. J. Lumin. **23**, 73 (1981).
- [15] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов. ФТТ **41**, 49 (1999).
- [16] В.Ф. Агемян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. ФТТ **42**, 816 (2000).
- [17] E. Coen, M.D. Sturge. Phys. Rev. **B25**, 3828 (1982).
- [18] В.Ф. Агемян, Ф. Зунг. ФТТ **30**, 3150 (1988).
- [19] А.Г. Абдукадыров, С.Д. Барановский, С.Ю. Вербин, Е.Л. Ивченко, А.Ю. Наумов, А.Н. Резницкий. ЖЭТФ **98**, 2056 (1990).
- [20] В.В. Овсянкин, П.П. Феofilов. Опт. и спектр. **37**, 262 (1973).
- [21] M. Kobayashi, Y. Nakamura, S. Endo, W. Giriat. Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 359 (1999).
- [22] В.Ф. Агемян, Б.Г. Александров, Ю.А. Степанов. ФТП **23**, 1951 (1989).
- [23] А.С. Насибов, Л.Г. Суслина, Д.Л. Федоров, Ю.В. Коростелин, П.В. Шапкин, Л.С. Марков. ФТТ **31**, 70 (1989).