

## О доминирующем механизме безызлучательного возбуждения ионов марганца в II–VI полумагнитных полупроводниках

© А.В. Черненко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

E-mail: chernen@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2019 г.

Принята к публикации 12 ноября 2019 г.

Легирование полупроводников группы II–VI и низкоразмерных структур на их основе марганцем приводит к эффективному тушению электро- и фотолюминесценции при условии, что энергия электронного возбуждения кристалла превышает энергию внутрицентрового перехода иона  $\text{Mn}^{2+}$   $E_{\text{Mn}} \approx 2.1$  эВ. Тушение подразумевает эффективную передачу энергии от фотовозбужденного кристалла ионам  $\text{Mn}^{2+}$ . Возможны три механизма такой безызлучательной передачи энергии: диполь-дипольный, обменный и родственный ему механизм, связанный с  $sp-d$  смешиванием. Хотя считается, что диполь-дипольный механизм малоэффективен из-за запрещенного внутрицентрового перехода у  $\text{Mn}^{2+}$ , а доминирующим является спин-зависимый обменный механизм, не все экспериментальные факты, накопленные к данному моменту, подтверждают этот вывод. В статье обсуждаются два экспериментальных подхода, позволяющих выявить доминирующий механизм передачи энергии ионам  $\text{Mn}^{2+}$  и оценить парциальные вклады различных механизмов. Один из этих подходов связан с оптически детектируемым магнитным резонансом на одиночных полумагнитных квантовых точках, второй — с плазмонным усилением передачи энергии ионам  $\text{Mn}^{2+}$  посредством диполь-дипольного взаимодействия.

**Ключевые слова:** полумагнитные полупроводники, безызлучательная рекомбинация, магнитолюминесценция, квантовые точки, плазмонное излучение.

DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49141.9273

### 1. Введение

Принято считать, что основным механизмом безызлучательной передачи энергии (БПЭ) от фотовозбужденных кристаллов II–VI полупроводников или структур на их основе ионам  $\text{Mn}^{2+}$  является обменный, так как внутрицентральной дипольный переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1(2)}$  в  $\text{Mn}^{2+}$  запрещен правилами отбора. Кроме прямого, возможен косвенный обменный механизм, связанный со специфической для полумагнитных II–VI полупроводников  $sp-d$  гибридизацией [1,2]. В отличие от диполь-дипольного, обменный механизм является спин-зависимым. Одним из главных аргументов в пользу преобладания этого механизма считается существенный, вплоть до двух порядков величины, рост интенсивности ФЛ ансамбля полумагнитных квантовых точек (КТ) в магнитном поле, перпендикулярном плоскости роста структур, наблюдаемый в множестве работ (см. ссылки в [1] и [3]). Он объясняется существованием спиновых правил отбора для обменного механизма, из которых следует, что БПЭ ионам  $\text{Mn}^{2+}$ , находящимся на нижнем, наиболее заселенном в магнитном поле спиновом подуровне, запрещена. Однако недавние исследования магнитофотолюминесценции одиночных CdSe/ZnSe КТ, содержащих несколько ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , указывают на то, что, наблюдаемый рост интенсивности может быть вызван и другими причинами, а его детали нуждаются в уточнении [4]. Возможно, при рассмотрении этого эффекта следует учитывать кинетику

экситонов не только в КТ, но и в подложке, на которой они выращены. Эти результаты показывают, что рост интенсивности ФЛ ансамбля КТ или квантовых ям едва ли может считаться убедительным доказательством доминирования обменного механизма, как считалось до сих пор. Отметим, что, несмотря на обилие экспериментальных данных, их противоречивость и зависимость от характеристик конкретных образцов не позволяют сделать однозначный вывод о доминирующем механизме БПЭ или о парциальных вкладах различных механизмов [1,2].

Между тем вклад диполь-дипольного механизма может оказаться существенным в силу его большего дальнего действия по сравнению с обменным механизмом. Считается, что такой механизм является главным при БПЭ от фотовозбужденного кристалла Si ионам редкоземельных элементов (Er, Y и др.), несмотря на то что прямые дипольные оптические переходы между основным и возбужденными состояниями этих ионов запрещены. Предполагается, что обменный механизм не является доминирующим в этом случае, поскольку радиус ионов редких земель очень мал, а интегралы перекрытия зонных электронов с  $f$ -оболочкой редкоземельных ионов пренебрежимо малы, что препятствует  $sp-f$  гибридизации [1].

Возможные способы выявления доминирующего механизма БПЭ в полумагнитных полупроводниках основаны на характерных отличиях обменного механизма от диполь-дипольного: (i) спиновая зависимость обменного

механизма и существование для него правил отбора, (ii) большее дальное действие второго механизма БПЭ по сравнению с первым, (iii) возможность существенного усиления эффективности диполь-дипольного механизма БПЭ посредством взаимодействия с поверхностными плазмонами, что невозможно для обменного механизма.

Что касается пункта (i), то спиновая зависимость обменного механизма приводит к существованию правил отбора по спину и сумме проекций спинов иона  $Mn^{2+}$   $S_z$  и экситонов (трионов)  $s_z$  на ось  $Oz$  размерного квантования в низкоразмерных структурах. Правила отбора для данного механизма предсказывают, что разрешены процессы рекомбинации экситонов (трионов, экситонов, связанных на примесях) с передачей энергии иону  $Mn^{2+}$  при сохранении суммы проекций спина экситона ( $s_z = s_{ze} + s_{zh}$ ) на ось, перпендикулярную плоскости роста структур  $Oz$  [1].

Очевидно, что самым прямым доказательством доминирования обменного механизма является проверка выполнения правил отбора. До недавнего времени наиболее очевидным доказательством этого считался быстрый рост интенсивности ФЛ слоя CdMnSe/ZnSe КТ в поле  $B \parallel Oz$ , но, как сказано выше, недавние исследования указывают на то, что наблюдаемый рост интенсивности может иметь другие причины [4].

На наш взгляд, убедительные доказательства существования правил отбора могли бы дать измерения оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в полумагнитных КТ, поскольку микроволновое излучение позволяет селективно заселять расщепленные магнитным полем уровни ионов марганца и, таким способом, управлять темпом безызлучательной рекомбинации.

Еще одним способом выявления доминирующего механизма и определения парциальных вкладов разных механизмов явилось бы использование так называемого плазмонного усиления диполь-дипольной БПЭ (PC-FRET-plasmon coupled Foerster resonant energy transfer). Это усиление происходит за счет взаимодействия энергетического донора и энергетического акцептора, как принято говорить в теории БПЭ, с плазмонами металлических наночастиц [5].

## 2. Оптически детектируемый магнитный резонанс на одиночных полумагнитных КТ

Как показано выше, одним из наиболее убедительных доказательств преобладания обменного механизма БПЭ могли бы стать измерения ОДМР на одиночных полумагнитных КТ. Микроволновое излучение позволяет управляемо заселять расщепленные магнитным полем уровни ионов марганца с различными  $S_z$  от  $-5/2$  до  $5/2$ . Таким образом, увеличивая заселенность высокоэнергетических спиновых уровней, можно контролировать скорость безызлучательной рекомбинации, поскольку, согласно правилам отбора для обменного механизма,

рекомбинация с нижнего в магнитном поле спинового подуровня  $Mn S_z = -5/2$  для экситонов запрещена, тогда как она разрешена с участием возбужденных спиновых подуровней. Особый интерес могут представлять измерения ОДМР на одиночных КТ, содержащих один или несколько ионов  $Mn^{2+}$  [4]. Измерения ОДМР ионов  $Mn^{2+}$  на ансамбле полумагнитных КТ были проведены в работе [6], где исследовались CdMnSe/ZnSe КТ. Результаты этих измерений были интерпретированы как свидетельство существования правил отбора, однако этот вывод был сделан при аппроксимации очень широких линий ФЛ ансамбля КТ, что приводит к слишком большой экспериментальной ошибке. В работе [7] тех же авторов проводились измерения ОДМР  $Mn^{2+}$  в тонких полумагнитных квантовых ямах и наблюдалась как ФЛ из ям, так и от ионов  $Mn^{2+}$ . Во-первых, авторами наблюдался заметный рост интенсивности ФЛ экситонов с ростом  $B \parallel Oz$ , во-вторых — его уменьшение в режиме ОДМР при одновременном, хотя и слабо заметном увеличении сигнала ФЛ  $Mn^{2+}$ , что было интерпретировано как прямое доказательство существования правил отбора. Однако недавняя работа [4] показала, что наблюдаемый в различных экспериментах рост интенсивности ФЛ может иметь более сложную природу, чем это считалось ранее. По мнению авторов, рост интенсивности ФЛ из ямы связан с участием фотовозбужденных носителей из подложки наноструктуры и, возможно, с участием возбужденных состояний ионов  $Mn^{2+}$ . Измерения ОДМР на одиночных полумагнитных КТ дали бы дополнительные аргументы в пользу преобладания спин-зависимых правил отбора и позволили бы оценить их вклад в БПЭ, что признают авторы работы [6].

## 3. Плазмонное усиление диполь-дипольной БПЭ

Взаимодействие квантовых ям или точек с поверхностными плазмонами металлических наночастиц, локализованных близ поверхности полупроводниковых структур, может воздействовать на диполь-дипольный механизм БПЭ ионам  $Mn^{2+}$ , в то же самое время оно никак не влияет на обменный механизм.

Один из возможных способов проверки доминирующего механизма БПЭ связан с плазмонным усилением (ПУ) диполь-дипольного механизма. Его суть заключается в существенном усилении диполь-дипольной БПЭ между энергетическим донором и акцептором за счет взаимодействия с плазмонами в металлических наночастицах, расположенных вблизи них. Усиление БПЭ такого типа интенсивно изучается в последнее время в молекулярных системах и квантовых точках [5,8,9]. Оно имеет те же причины, что и плазмонное усиление рамановского сигнала и фотолюминесценции [5].

В качестве удобной для плазмонного усиления БПЭ структуры можно взять „сэндвич“ нанометровых размеров, схематически изображенный на рисунке и близкий к

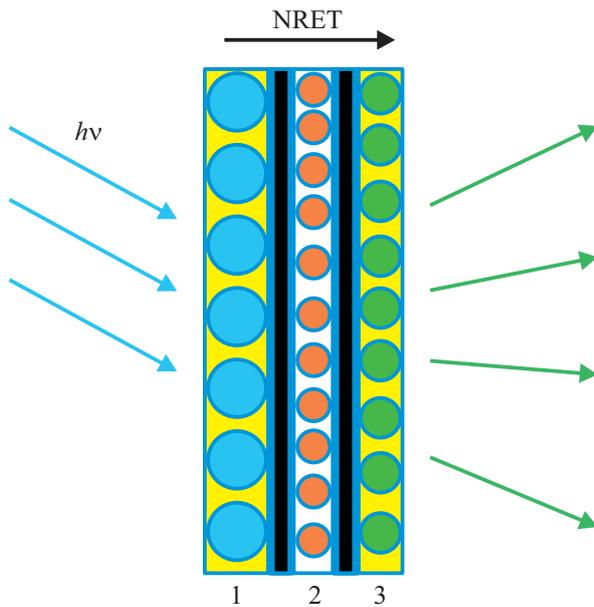


Схема структуры для плазмонно-усиленной БПЭ от слоя (1) с коллоидными КТ, которые возбуждаются лазером, к слою КТ (3), легированных  $Mn^{2+}$  через слой (2), состоящий из Au наночастиц. Полимерные полоски нанометровой толщины между слоями 1, 2 и 3 обозначены черным цветом. Стрелка сверху указывает направление потока БПЭ.

образцу, исследованному в [9]. Предлагаемая структура состоит из 3 слоев: (1) слоя коллоидных CdSe КТ, осажденных на слой пластика, (2) слоя золотых наночастиц размерами 10–30 нм, (3) слоя коллоидных CdSe точек, легированных Mn. Слой КТ и металлических наночастиц разделяет полимерная пленка нанометровой толщиной.

Методы роста коллоидных КТ позволяют получать ансамбль КТ с малым разбросом, до 5%, величины диаметра. Таким образом, КТ в слоях (1) и (3) можно вырастить так, чтобы диаметр точек в слое (1) превосходил таковой в слое (3), а характерный размер точек приводил к образованию экситона с энергией оптической рекомбинации 2.1 эВ, резонансной энергией внутрицентрального перехода  $Mn^{2+}$ . Выбрав размер КТ в слое (3) так, чтобы энергия основного экситонного уровня была заметно больше энергии внутрицентрального перехода  $Mn^{2+}$  2.1 эВ, мы получим систему, в которой реализуется ПУ. В случае КТ эффективность БПЭ зависит от перекрытия спектральных линий энергетических донора и акцептора, в данном случае экситонов в КТ в слое (1) и ионов  $Mn^{2+}$  в КТ в слое (3), а также от расстояния между слоями [10]. Меняя размер КТ, который влияет на перекрытие спектральных линий, или расстояние между слоями и толщину полимерных пленок между слоями, можно варьировать эффективность БПЭ от нуля до максимума. Известно, что при легировании коллоидных CdSe КТ ионы марганца располагаются фактически на поверхности точек, что важно для эффективной БПЭ в предложенной схеме [11].

Характерные размеры составляющих элементов для такой структуры следующие: КТ в слое (1) диаметром  $\sim 4$  нм (длина волны экситонного перехода  $\sim 590$  нм), КТ в слое (3) — 2 нм (длина волны экситонного перехода  $\sim 450$  нм) [12]. Характерный размер золотых наночастиц в слое (2)  $\sim 5$ –6 нм, толщина полимерных слоев между КТ и золотыми наночастицами может варьироваться от нуля до нескольких десятков нм.

Такая схема позволяет выделить вклад диполь-дипольного механизма в БПЭ. Изготовленную таким образом наноструктуру можно использовать для дальнейших исследований коллоидных КТ, например для измерения ФЛ в магнитном поле.

Отметим в заключение, что разделить вклады прямого и  $sp-d$  обменного взаимодействия в передачу энергии не просто, поскольку правила отбора одинаковы для обоих механизмов. Одним из возможных способов являлось бы измерение зависимости эффективности БПЭ в коллоидных квантовых точках с ионами  $Mn^{2+}$  от их диаметра. Рост эффективности внутрицентральной ФЛ  $Mn^{2+}$  в II–VI нанокристаллах с уменьшением размера КТ, был одной из причин поиска нового механизма БПЭ [13]. Как прямой обменный, так и диполь-дипольный механизмы чувствительны к размерам КТ из-за локализации волновой функции, однако для  $sp-d$  механизма ожидается более быстрый рост эффективности БПЭ с уменьшением размера, чем при других механизмах [2]. Еще одним указанием на доминирование  $sp-d$  обменного взаимодействия было бы его дальнее действие, сравнимое с таковым для диполь-дипольного механизма и заметно превосходящее эффективный радиус прямого обменного механизма.

## 4. Заключение

В статье рассмотрены два способа выявления доминирующего механизма БПЭ от фотовозбужденного кристалла или наноструктуры на основе II–VI полупроводников ионами  $Mn^{2+}$ , которые также позволили бы дать ответ о частичном вкладе обменного, прямого и связанного  $sp-d$  смешиванием, и диполь-дипольного механизмов: оптически детектируемый магнитный резонанс на одиночной КТ и плазмонное усиление БПЭ. Предложена слоистая структура, содержащая наночастицы золота, которая позволила бы реализовать такие измерения.

## Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.V. Chernenko, A.S. Brichkin, N.A. Sobolev, M.C. Carmo. J. Phys.: Condens. Matter, **22**, 355306 (2010).
- [2] A.B. Черненко. ФТП, **49**, 1629 (2015).

- [3] A.V. Chernenko, P.S. Dorozhkin, V.D. Kulakovskii, A.S. Brichkin, S.V. Ivanov, A.A. Toropov. *Phys. Rev. B*, **72**, 045302 (2005).
- [4] K. Oreszczuk, M. Goryca, W. Pacuski, T. Smoleński, M. Nawrocki, P. Kossacki. *Phys. Rev. B*, **96**, 205436 (2017).
- [5] G.A. Jones, D.S. Bradshaw. *Front. Phys.*, **7**, 100 (2019).
- [6] P.G. Baranov, N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, R.A. Babunts, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov. *Письма ЖЭТФ*, **88**, 724 (2008).
- [7] D.O. Tolmachev, R.A. Babunts, N.G. Romanov, P.G. Baranov. *Phys. Status Solidi B*, **247**, 1511 (2010).
- [8] X. Zhang, C.A. Marocico, M. Lun, V.A. Gerard, Y.K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A.S. Susha, A.L. Rogach, A.L. Bradley. *ACS Nano*, **82**, 1273 (2014).
- [9] L-Y. Hsu, W. Ding, G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2357 (2017).
- [10] X. Liu, J. Qiu. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 8714 (2015).
- [11] Remi Beaulac, Paul I. Archer, Stefan T. Ochsenbein, D. Gamelin. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3873 (2008).
- [12] D. Bera, L. Qian, P.H. Holloway. *Semiconducting Quantum Dots for Bioimaging* (Informa Healthcare: N.Y., USA, 2009) v. 191.
- [13] R.N. Bhargava. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 926 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

## On the dominant mechanism of nonradiative excitation of manganese ions in II-VI diluted magnetic semiconductors

A.V. Chernenko

Institute of Solid State Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

**Abstract** Doping of group II–VI semiconductors and low-dimensional structures based on them with manganese leads to effective quenching of electro- and photoluminescence provided that the electron excitation energy of the crystal exceeds the energy of the intracenter transition of  $Mn^{2+}$   $E_{Mn}$  and 2.1 eV. Quenching involves efficient energy transfer from the photoexcited crystal to  $Mn^{2+}$  ions. There are three possible mechanisms of this non-radiative energy transfer: dipole-dipole, exchange and related mechanism associated with  $sp-d$  mixing. Although the dipole-dipole mechanism is thought to be ineffective due to the forbidden intracenter transition in  $Mn^{2+}$ , and the spin-dependent exchange mechanism is dominant, not all experimental facts accumulated to date supports this conclusion. The article discusses two experimental approaches to identify the dominant mechanism of energy transfer to  $Mn^{2+}$  ions and to evaluate the partial contributions of the mechanisms. One of these approaches is related to optically detectable magnetic resonance at single diluted magnetic semiconductor quantum dots (QD), the second — to plasmon amplification of energy transfer to  $Mn^{2+}$  ions by means of dipole-dipole interaction.