

# Быстрое насыщение люминесценции $3d$ -оболочки ионов $Mn^{2+}$ в разбавленном магнитном полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с высокой концентрацией марганца

© В.Ф. Агекян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов

Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 9 июля 1998 г.)

Исследована зависимость интенсивности внутрицентральной люминесценции ионов марганца от уровня оптического возбуждения в разбавленном магнитном полупроводнике  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0.4 < x < 0.7$ ). Показано, что уже при низких уровнях возбуждения происходит насыщение внутрицентральной люминесценции, обусловленное эффективным линейным тушением. Предложены механизмы, приводящие к нелинейному тушению и качественно объясняющие температурную зависимость насыщения люминесценции в образцах с различной концентрацией марганца.

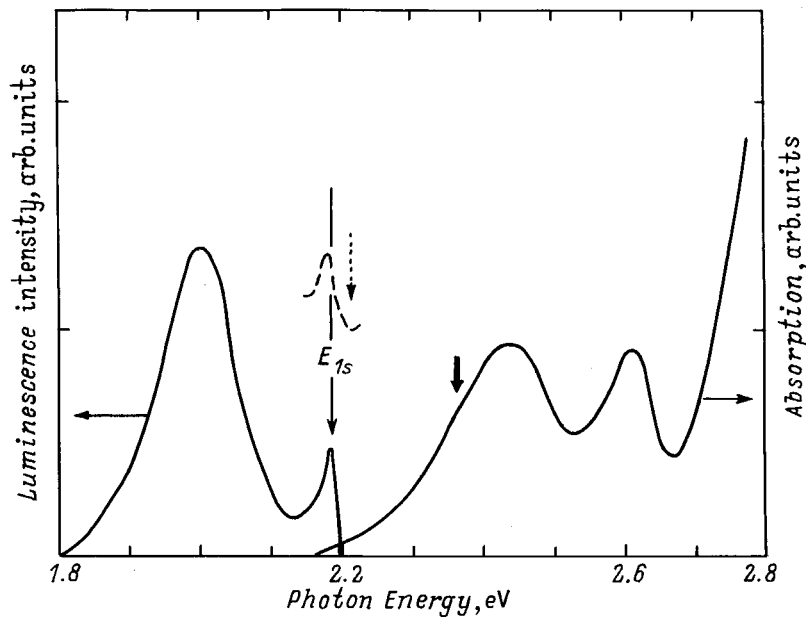
Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) — твердые растворы полупроводников группы II–VI с магнитной компонентой группы железа и низкоразмерные системы на их основе — являются объектами интенсивных спектроскопических исследований на протяжении последних двух десятилетий (см., например, работы обзорного характера [1–3]). Спецификой этих материалов является высокая концентрация локализованных магнитных моментов, обусловленных незаполненной  $3d$ -оболочкой ионов группы железа. Благодаря этому в РМП существуют сильные ион-ионное и носитель-ионное обменные взаимодействия, вызывающие гигантское магнитное расщепление экситонных уровней, магнитный поляронный эффект, образование антиферромагнитных пар и кластеров магнитных ионов.

Наиболее популярным РМП является  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  в силу его технологических качеств, максимально возможного магнитного момента  $3d$ -оболочки марганца и удачных параметров базового кристалла CdTe. При концентрации магнитной компоненты  $x > 0.4$  ширина запрещенной зоны  $E_g(x) = (1.55 + 1.5x)$  eV ( $T = 77$  K) становится больше, чем энергия порога  $E_t = 2.15$  eV внутрицентральных оптических переходов в  $3d$ -оболочке  $Mn^{2+}$ . Это делает возможным наблюдение в спектре поглощения системы полос, соответствующей переходам в ионе марганца, помещенном в тетраэдрическое поле кристалла. Эти переходы из основного состояния  ${}^6A_1(S)$  в возбужденные состояния  ${}^4T_1(G)$ ,  ${}^4T_2(G)$ ,  ${}^4A_1(G)$  и  ${}^4E(G)$  (рис. 1) являются интеркомбинационными (спиновый момент  $3d$ -оболочки уменьшается от  $5/2$  до  $3/2$ ), и поэтому коэффициент поглощения в полосах даже при 50% замещении кадмия марганцем на 1–2 порядка меньше, чем для переходов из валентной зоны в зону проводимости. Релаксация в возбужденном ионе  $Mn^{2+}$  приводит к значительным стоксовым потерям, вследствие чего максимум широкой полосы внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$  расположен около 2.0 eV, т.е. на 0.15 eV ниже  $E_t$ . Кинетические свойства этой полосы исследовались в работах [4,5], было установлено, что время затухания  $\tau_0$  составляет около  $2 \cdot 10^{-5}$  s и при

$T < 60$  K имеет спектральную зависимость по контуру полосы, увеличиваясь в низкоэнергетическую сторону.

Таким образом, в РМП существуют два канала поглощения и излучения света: обычный межзонный с экситоном Ванье, привязанным к  $E_g(x)$ , и внутриионный (возбуждение  $3d$ -оболочки  $Mn^{2+}$  с порогом  $E_t$ ), между которыми может происходить передача энергии. Процесс передачи энергии от нетермализованных экситонов Ванье  $3d$ -электронам марганца, в частности, изучался в широкозонном РМП  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  [6]. В  $Cd_{1-x}Mn_xTe_x$  преобладающее направление передачи энергии определяется соотношением энергий  $E_g(x)$  и  $E_t$ , так что при увеличении  $x$  от 0.4 межзонная экситонная люминесценция быстро затухает. Влиять на перераспределение излучения между этими каналами можно не только изменением концентрационного состава твердого раствора, но и внешними воздействиями (магнитное поле, всестороннее сжатие), также меняющими соотношение между  $E_t$  и близкой к  $E_g(x)$  энергией экситона Ванье  $E_{1s}$  [7,8].

В кристаллах с высокой концентрацией марганца, изученных в настоящей работе ( $0.4 < x < 0.7$ ), практически все ионы  $Mn^{2+}$  включены в бесконечный кластер, в котором происходит перенос энергии от одного возбужденного иона к другому. Этот перенос можно рассматривать как движение экситона френкелевского типа по узлам решетки, занятым ионами марганца. При возбуждении  $Mn^{2+}$  момент  $3d$ -оболочки уменьшается почти вдвое, что существенно ослабляет обменное взаимодействие возбужденного иона со свободными носителями (экситонами Ванье) и с соседними ионами. Таким образом, в условиях оптической накачки, если удастся достичь возбуждения значительной доли ионов марганца, произойдет заметное фотоиндуцированное изменение магнитных свойств РМП. Это, в частности, повлияет на динамику формирования и размеры магнитных поляронов [9]. Уменьшение магнитного момента при возбуждении  $3d$ -оболочки, ослабляющее косвенное обменное взаимодействие, должно влиять также на скорость миграции экситона Френкеля по ионам  $Mn^{2+}$ . Сказанное



**Рис. 1.** Справа — спектр поглощения  $\text{Cd}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Te}$ : полосы переходов в  $3d$ -оболочке  $\text{Mn}^{2+}$   ${}^6A_1 - {}^4T_1$  и  ${}^6A_1 - {}^4T_2$ , положение которых практически не зависит от концентрации марганца и температуры, и край межзонного перехода. Слева — спектр люминесценции  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ : внутрицентровая полоса  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  и экситон Ванье  $E_{1s}$ . Штриховой линией показана структура экситона Ванье  $E_{1s}$  в спектре отражения  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  при 77 К, штриховая стрелка соответствует коротковолновому сдвигу этой структуры при понижении температуры до 4 К, жирная стрелка — энергия возбуждающего кванта II гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.

выше имеет отношение как к объемным РМП, так и к сверхрешеткам и структурам с квантовыми ямами типа  $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с высокой концентрацией марганца в барьерных слоях. В связи с этим нам представляется актуальным проведенное в настоящей работе исследование зависимости свойств внутриионной люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  от уровня оптического возбуждения — селективного в  $3d$ -оболочку  $\text{Mn}^{2+}$  или выше края межзонного перехода. На то, что эта зависимость нетривиальна, указывалось еще в нашей работе [10]. Предпринятое исследование полезно и для понимания фото- и электролюминесцентных качеств целого класса широкозонных кристаллов II–VI, активированных ионами группы железа.<sup>1</sup>

## 1. Экспериментальные условия

Кристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  со значениями  $x$  от 0.4 до 0.7 были выращены модифицированным методом Бриджмена. Для оптического возбуждения кристаллов применялись II и III гармоники лазера  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  с длительностью импульсов  $\tau_{\text{ex}} = 0.12 \mu\text{s}$  и частотой их следования 1 КГц. Для II гармоники с энергией фотона  $h\nu_0 = 2.35 \text{ eV}$  число фотонов в импульсе равно  $4 \cdot 10^{13}$ , максимальный уровень возбуждения —  $5 \text{ KW/cm}^2$ . Для исследования люминесценции при низких уровнях возбу-

ждения использовался аргон-ионный лазер непрерывного действия. Регистрация люминесценции обычно велась в непрерывном режиме.

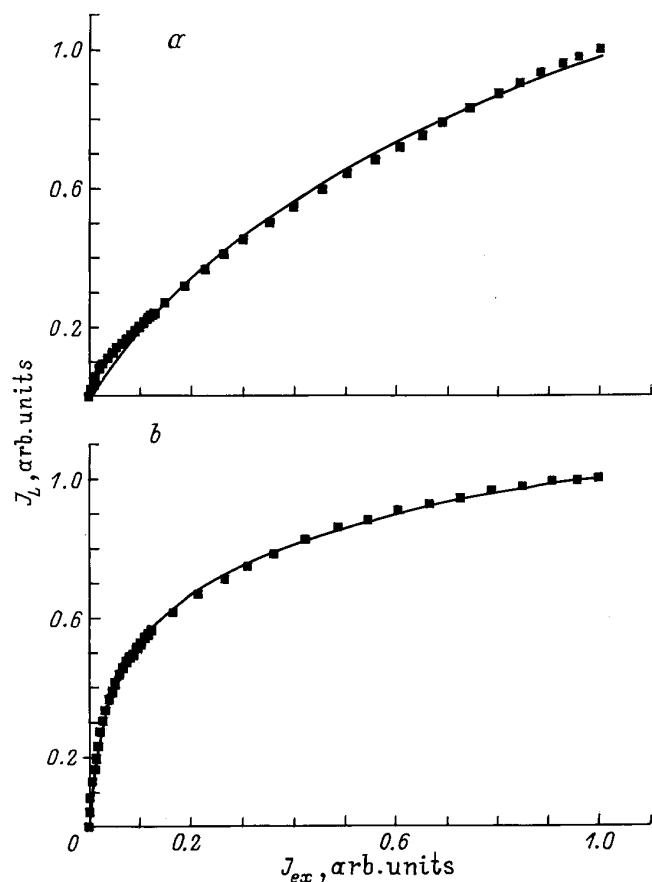
## 2. Результаты и их обсуждение

Во всех исследованных образцах не обнаружено существенного отличия кривых насыщения в различных точках контура полосы внутриионной люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  в интервале от 4 до 77 К, поэтому далее данные приводятся только для максимума полосы 2.0 eV. На рис. 2–4 представлены кривые насыщения внутриионной люминесценции в образцах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с  $x = 0.4, 0.5, 0.6$  и  $0.7$  при импульсном режиме возбуждения в широком диапазоне уровней возбуждения  $J_{\text{ex}}$  (II гармоника) при 4 и 77 К. Насыщение люминесценции во всех образцах наблюдается и при их возбуждении III гармоникой (энергия кванта 3.51 eV). Исследования при слабом непрерывном возбуждении показывают, что насыщение полосы проявляется уже при  $J_{\text{ex}}$  порядка нескольких  $\text{W/cm}^2$ .

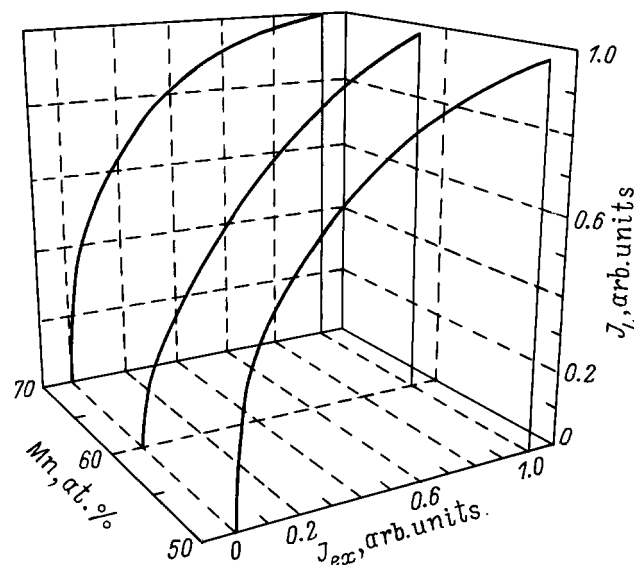
Для сравнения мы измерили зависимость интенсивности экситонной межзонной люминесценции с максимумом  $E_{1s}$  от уровня возбуждения в кристалле  $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ , где  $E_{1s} < E_i$ , и внутрицентровая люминесценция вообще отсутствует. При низких уровнях возбуждения эта зависимость сверхлинейна, при усилении возбуждения она становится линейной и остается таковой вплоть до максимального значения  $J_{\text{ex}}$ , использованного в эксперименте. Таким образом, для меж-

<sup>1</sup> Система уровней  $3d$ -оболочки  $\text{Mn}^{2+}$  и ее оптические проявления подробно изучались в широкозонном полупроводнике  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  с малыми концентрациями марганца (см., например, [11,12]).

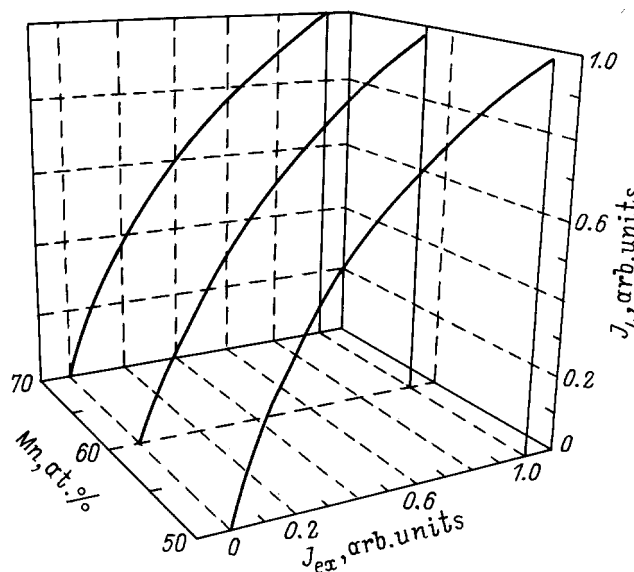
зонной экситонной люминесценции никакого насыщения не наблюдается. Этот результат согласуется с теорией, дающей сверхлинейную зависимость для межзонной люминесценции в случае слабого возбуждения при учете захвата неравновесных носителей на уровни дефектов или примесей и линейную зависимость в случае более сильной накачки, когда примесный канал насыщается. Важность примесных уровней в РМП  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , выращенных методом Бриджмена, доказывается эффективным возбуждением при низких температурах люминесценции — и внутрицентровой, и межзонной в образцах с  $x = 0.4$  излучением гелий-неонового лазера с энергией квантов  $1.96\text{ eV}$ , которая меньше, чем  $E_i$  и  $E_g(0.4)$  [8]. Зависимость интенсивности люминесценции экситонов Ванье от  $J_{ex}$  при таком способе возбуждения является квадратичной. Поскольку значения  $J_{ex}$  слишком малы для реализации двухфотонного возбуждения, этот экспериментальный результат следует интерпретировать как двухступенчатое возбуждение электронов и дырок через примесные уровни.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности внутрицентровой люминесценции ионов  $Mn^{2+}$  в  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  от уровня импульсного возбуждения II гармоникой  $Nd^{3+}$ :YAG-лазера при 77 (a) и 4 К (b). Сплошные линии соответствуют зависимости (1) с параметром  $\beta$ , равным 42 (a) и 112 (b), и  $J_{ex}$ , нормированным на единицу.  $J_{ex} = 1$  на рис. 2–4 соответствует уровню возбуждения  $5\text{ kW/cm}^2$ .



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности внутрицентровой люминесценции  $Mn^{2+}$  в образцах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x = 0.5-0.7$  от уровня импульсного возбуждения II гармоникой  $Nd^{3+}$ :YAG-лазера при 77 К.



**Рис. 4.** Зависимости интенсивности внутрицентровой люминесценции  $Mn^{2+}$  в образцах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x = 0.5-0.7$  от уровня импульсного возбуждения II гармоникой  $Nd^{3+}$ :YAG-лазера при 4 К.

Из рис. 2–4 видно, что при 4 К быстрее всего насыщается люминесценция  $Mn^{2+}$  в образце с  $x = 0.4$ , в интервале  $0.5 < x < 0.7$  насыщение происходит медленнее и от  $x$  зависит слабо. Нагревание образцов от 4 до 77 К сильно замедляет насыщение люминесценции для  $x = 0.4$ , но, напротив, ускоряет его для  $x = 0.5-0.7$ .

$Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x > 0.5$ . Максимальное число ионов  $Mn^{2+}$ , которые могут одновременно находиться в возбу-

жденном состоянии, легко оценить, поскольку известны концентрация ионов ( $10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), коэффициент поглощения  $\alpha$  в полосах марганца на частоте возбуждения ( $10^2 \text{ см}^{-1}$ ), время жизни иона  $\text{Mn}^{2+}$  в возбужденном состоянии  $\tau_0$  и характеристики оптического возбуждения (при импульсном режиме известны число фотонов в одном лазерном импульсе, длительность которого много меньше  $\tau_0$ , и временной интервал между импульсами, значительно превышающий  $\tau_0$ ). Для  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  параметр  $\alpha$  имеет иной смысл: он характеризует эффективность процесса, состоящего в возбуждении межзонных переходов с последующей передачей этого возбуждения ионам  $\text{Mn}^{2+}$ . Оценки показывают, что, даже если каждый поглощенный квант расходуется в конечном итоге на перевод иона  $\text{Mn}^{2+}$  из основного состояния в возбужденное состояние  ${}^4T_1(G)$ , насыщение экспериментально наблюдается уже тогда, когда возбуждена лишь малая доля ионов марганца, находящихся в слое кристалла с толщиной порядка  $\alpha^{-1}$ .

Насыщение люминесценции при низком уровне возбуждения может реализоваться в том случае, когда вследствие неоднородного уширения монохроматический свет селективно возбуждает лишь малую долю ионов, а миграция возбуждения сильно ограничена (в работе [4] сделан вывод о том, что при температурах ниже 60 К экситон Френкеля за время жизни успевает сменить лишь 2–3 позиции). В твердом растворе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  со значениями  $x$  от 0.4 до 0.7 случайные потенциалы, связанные с флуктуациями локальных значений  $x$ , и разного рода дефекты должны приводить к заметному неоднородному уширению уровней ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Все это в принципе предполагает селективность возбуждения и его эффективную локализацию. Однако сложные системы возбужденных уровней ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , расщепленные обменными и кристаллическими полями, сильно перекрываются для ионов, находящихся в различных локальных полях. Более того, согласно [4], при нагревании  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  выше 60 К инициированная фононами миграция возбуждения по ионам марганца быстро усиливается, что в рамках рассмотренных выше условий быстрого насыщения должно способствовать его температурному подавлению. Эксперимент же дает обратный результат — для всех образцов (кроме  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ , особенности которого будут рассмотрены далее) насыщение при 77 К значительно более эффективно, чем при 4 К.

Насыщение внутриионной люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  может происходить в результате нелинейного тушения по следующим схемам. Когда уже возбужденный ион захватывает еще один экситон Френкеля, энергия этого экситона затрачивается на возбуждение иона в еще более высокое энергетическое состояние, и таким образом квантовый выход люминесценции в полосе 2.0 eV уменьшается. Это предполагает более быстрое насыщение люминесценции при высокой температуре, когда миграция экситонов Френкеля сильна. Другим возможным механизмом является поглощение второго фотона уже возбужденным ионом  $\text{Mn}^{2+}$  за время действия

одного лазерного импульса. Здесь важным фактором может оказаться большая сила осциллятора дипольно разрешенного оптического перехода из возбужденного состояния  ${}^4T_1(G)$  в более высокое состояние. В этом случае сечение захвата фотона возбужденным ионом намного превосходит сечение его захвата невозбужденным ионом с интеркомбинационным переходом из основного состояния  ${}^6A_1(S)$  на возбужденные уровни типа  $G$ .

Рассмотрим вопрос о том, какой зависимостью описывается насыщение внутриионной люминесценции марганца при формальном учете механизмов ее нелинейного тушения. В течение лазерного импульса с длительностью  $\tau_{\text{ex}} \ll \tau_0$  происходит увеличение концентрации  $n$  возбужденных ионов марганца

$$dn/dt = \alpha J_{\text{ex}}/h\nu_0.$$

К моменту окончания импульса концентрация возбужденных ионов достигнет величины

$$n_0 = \alpha \tau_{\text{ex}} J_{\text{ex}}/h\nu_0.$$

После окончания возбуждающего импульса, т. е. начиная с момента  $t = \tau_{\text{ex}}$ , система ионов начинает релаксировать в основное состояние

$$dn/dt = -wn - qn^2,$$

$$w = (1/\tau_0 + w_d).$$

Здесь скорость линейной релаксации  $w$  складывается из скорости излучательной рекомбинации  $l/\tau_0$  и скорости безызлучательной релаксации  $w_d$ , которая, в частности, определяется вероятностью попадания френкелевского экситона, мигрирующего по ионам  $\text{Mn}^{2+}$ , на тушащие центры — ионы железа и др. Параметр  $q$  определяет эффективность нелинейного тушения за счет рассмотренных выше механизмов. При начальном условии  $n|_{t=0} = n_0$  имеем

$$n(t) = w \exp(-wt)/q [(w/qn_0 + 1) \times \exp(-w\tau_{\text{ex}}) - \exp(-wt)].$$

Поскольку скорость линейной релаксации не менее  $l/\tau_0$ , ее порядок не менее  $10^5 \text{ с}^{-1}$ , т. е.  $w\tau_{\text{ex}} \ll 1$  и  $\exp(-w\tau_{\text{ex}})$  мало отличается от единицы. При непрерывном методе регистрации люминесценции экспериментально измеряется интегральная величина, пропорциональная

$$\int n(t) dt = q^{-1} \ln(1 + qn_0/w),$$

и таким образом зависимость интенсивности люминесценции от уровня возбуждения имеет вид

$$J_L = J_0 \ln(1 + \beta J_{\text{ex}}), \quad (1)$$

где  $\beta = \alpha q n_0 / w h \nu_0$  — параметр, характеризующий скорость насыщения люминесценции. Рис. 2 дает возможность сравнить экспериментальные данные о насыщении люминесценции с зависимостью (1), используя  $\beta$  как подгоночный параметр.

Теперь обсудим подробнее различие между случаями  $x = 0.4$  и  $x = 0.5-0.7$ . При  $x > 0.5$  II гармоника излучения  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера возбуждает только переходы в 3d-оболочке  $Mn^{2+}$ , так как энергия кванта  $h\nu_0$  меньше энергии межзонного перехода  $E_g(x)$  и связанного с ним уровня экситона Ванье  $E_{1s}$ . Однако при  $x = 0.4$  значение  $E_{1s}$  приблизительно совпадает с  $E_t$ , и обе эти энергии меньше  $h\nu_0$ , так что светом непосредственно возбуждаются главным образом межзонные переходы, для которых коэффициент поглощения на два порядка больше, чем для внутриионных интеркомбинационных переходов. В этих условиях в тонком приповерхностном слое образуются экситоны Ванье, которые резонансно передают энергию ионам марганца, переводя их в возбужденное состояние  ${}^4T_1(G)$ . Обратный процесс не реализуется вследствие быстрой релаксации энергии к равновесному значению этого возбужденного состояния за время порядка  $10^{-11}$  s (стоксовы потери). Из рис. 1 видно, что в нашем образце с  $x = 0.4$  уровень экситона Ванье при 77 К точно совпадает с порогом переходов в 3d-оболочке  $Mn^{2+}$ . При охлаждении  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  от 77 К энергетическое положение полос внутриионного поглощения практически не меняется, но  $E_g$  увеличивается. Благодаря этому в  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  уровень экситона Ванье  $E_{1s}$  сдвигается от низкоэнергетического края первой полосы поглощения  $Mn^{2+}$  в сторону ее максимума (рис. 1). Новому значению  $E_{1s}$  соответствует гораздо большая плотность электронных состояний  $Mn^{2+}$ , что ускоряет резонансную передачу энергии от электронов Ванье к ионам  $Mn^{2+}$ . По-видимому, этот фактор является преобладающим, и при понижении температуры насыщение внутрицентровой люминесценции в  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  достигается быстрее.

В образцах с  $0.5 < x < 0.7$   $E_g(x) > h\nu_0$ , и возбуждается непосредственно переход в 3d-оболочке марганца, в этом случае эффективность возбуждения слабо зависит от температуры. Однако температурное усиление миграции экситонов Френкеля по ионам марганца делает более вероятным их попадание на уже возбужденные ионы  $Mn^{2+}$  и ускоряет насыщение люминесценции. Что касается концентрационной зависимости скорости насыщения люминесценции  $Mn^{2+}$  в интервале  $0.5 < x < 0.7$ , то она определяется такими зависящими от  $x$  факторами, как скорость миграции возбуждения по ионам марганца и величина флуктуационных потенциалов твердого раствора.

Итак, наиболее вероятной причиной насыщения люминесценции ионов  $Mn^{2+}$ , наблюдающегося в РМП  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x = 0.4-0.7$ , является нелинейное тушение, обусловленное миграцией экситонов френкелевского типа и поглощением фотонов уже возбужденными ионами марганца. Требуется детальное рассмотрение эффективности этих механизмов с точки зрения экспериментально установленного очень быстрого насыщения люминесценции  $Mn^{2+}$  в РМП.

## 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] P.A. Wolff. Semiconductors and Semimetals. V. 25 / Ed. J.K. Furdyna, J. Kossut. London (1988).
- [4] E. Müller, W. Gebhardt, V. Gerhardt. Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 209 (1982).
- [5] В.Ф. Агекян, Ю.В. Рудь, Р. Швабе. ФТТ **29**, 6, 1685 (1987).
- [6] D. Some, A.V. Nurmikko. Phys. Rev. **48**, 4418 (1993).
- [7] В.Ф. Агекян, Фан Зунг, С.В. Погарев. ФТТ **29**, 11, 3312 (1987).
- [8] В.Ф. Агекян, Фан Зунг. ФТТ **30**, 10, 3150 (1988).
- [9] D.R. Yakovlev, K.V. Kavokin. Comments. Condens. Mat. Phys. **18**, 51 (1996).
- [10] В.Ф. Агекян, Фан Зунг. ФТТ **27**, 4 1216 (1985).
- [11] W. Busse, H.-E. Gumlich, B. Meissner, D. Theis. J. Lumin. **12/13**, 693 (1976).
- [12] H.-E. Gumlich. J. Lumin. **23**, 73 (1981).