

Механизмы безызлучательной рекомбинации экситонов в полумагнитных квантовых точках

© А.В. Черненко[†]

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

(Получена 22 апреля 2015 г. Принята к печати 12 мая 2015 г.)

Рассмотрены механизмы безызлучательной рекомбинации экситонов в нейтральных и заряженных квантовых точках на основе полумагнитных полупроводников II–VI. Показано, что кроме диполь-дипольного и прямого обменного механизмов существует еще один механизм, который можно назвать косвенным обменным, связанный с *sp-d* смешиванием. Последовательно выводятся правила отбора для безызлучательной рекомбинации посредством обменных механизмов. Рассмотрена зависимость эффективности всех механизмов рекомбинации от размеров квантовых точек. Объясняется наблюдаемое в многочисленных экспериментах увеличение интенсивности внутрицентральной фотолуминесценции с уменьшением размеров точек и нанокристаллов. Обсуждаются способы экспериментального определения вклада разных механизмов в безызлучательную рекомбинацию.

1. Введение

Вопрос о механизмах передачи возбуждения от полупроводниковых кристаллов и структур на их основе ионам марганца, приводящих к возбуждению внутрицентральных переходов, имеет долгую историю. Хорошо известно, что II–VI полупроводники ZnS, ZnSe, CdS, допированные ионами переходных металлов, являются эффективными люминофорами [1], что подразумевает существование действенных механизмов передачи электронного возбуждения от кристалла ионам. Интерес к этим механизмам, а также к их зависимости от различных параметров не ослабевает и в наши дни, что связано с большим разнообразием проявлений процессов передачи возбуждения, разбросом значений физически значимых величин, таких как интенсивность люминесценции, время жизни экситонов и время внутрицентральной люминесценции, зависимостей этих величин от доли марганца, примесей, состояния поверхности образцов, температуры, интенсивности оптического возбуждения и др. [2].

Безызлучательная рекомбинация существенно влияет на свойства II–VI полумагнитных квантовых точек (КТ) и нанокристаллов. Например, в Cd(Mn)Se/Zn(Mn)Se КТ энергия экситонного перехода превышает энергию внутрицентрального перехода иона $Mn^{2+} \approx 2.1$ эВ уже при малых атомных долях марганца 1–3%. Это сопровождается существенным падением интенсивности фотолуминесценции (ФЛ) КТ и значительным сокращением времени жизни экситонов и трионов в точках, что, в частности, заметно осложняет их изучение [2–7].

Важным экспериментальным результатом, привлечшим значительное внимание к процессам безызлучательной рекомбинации экситонов в КТ, явилось наблюдение существенного, до двух порядков величины, роста интенсивности ФЛ КТ в магнитном поле, перпендикулярном плоскости образцов [4–9]. Рост интенсивности сопровождается увеличением времени жизни экситонов

при уменьшении интенсивности ФЛ марганца, хотя прямая связь между интенсивностями внутрицентральной и экситонной люминесценции наблюдается не всегда [5].

В работе [4] была предложена оригинальная идея, которая связывала рост интенсивности ФЛ КТ в магнитном поле, перпендикулярном плоскости структур с КТ, с правилами отбора для безызлучательной рекомбинации, предложенными ранее в [10]. Это возможно, если доминирующим механизмом передачи возбуждения является обменный. Убеждение в том, что доминирующим механизмом возбуждения ионов марганца является обменный, высказывалось и ранее в работах [11,12], поскольку диполь-дипольный механизм подавлен в силу запрещенного по спину и четности внутрицентрального оптического перехода.

Однако приведенный в статье [10] вывод правил отбора сделан непоследовательно, что породило ряд статей [5,9], где предлагались свои правила отбора для передачи возбуждения ионам марганца или уточнялись предложенные в [10]. В частности, в статье [9] были предложены альтернативные правила отбора для безызлучательной рекомбинации экситонных комплексов (экситоны, трионы и экситоны, связанные на донорах и акцепторах) в квантовых ямах. Согласно идее авторов, возможны только такие процессы рекомбинации, которые сопровождаются передачей спина $\Delta S = 1$ от экситонного комплекса иону марганца. Пользуясь таким методом, авторы пришли к выводу, что передача энергии ионам марганца возможна при рекомбинации D^0X центров, X^+ трионов и „темных“ экситонов, а для светлых экситонов и X^- трионов она запрещена. Однако этот вывод неверен, поскольку авторы не учитывают правил отбора по проекциям спина на ось, перпендикулярную плоскости роста структур. На самом деле рекомбинация этих экситонных комплексов запрещена только для определенных проекций полного спина, в то время как для других разрешена. Добавим, что наряду с рекомбинацией экситона и D^0X центра авторы [9] рассматривают

[†] E-mail: chernen@issp.ac.ru

так называемый оже-процесс, заключающийся, по их мнению, в захвате электрона проводимости на d -оболочку сопровождающимся одновременным выбрасыванием другого d -электрона с противоположно направленным спином в валентную зону. Как объяснено далее, появление такого процесса тоже связано с недостаточно последовательным выводом правил отбора в [10].

Значительный всплеск интереса к внутрицентровым переходам ионов переходных металлов в нанокристаллах и КТ на основе II–VI полупроводников также связан с сообщением о значительном увеличении интенсивности внутрицентральной ФЛ ионов Mn в нанокристаллах ZnMnSe с уменьшением их размеров [13]. Авторы [13] качественно объяснили этот эффект увеличением интенсивности передачи возбуждения в марганец увеличением s - d смешивания при уменьшении размеров нанокристаллов. По мысли авторов, сильная локализация электронно-дырочных состояний способствует подмешиванию состояний зонных электронов к d -уровням марганца, что и приводит к росту эффективности возбуждения ионов марганца [13,14]. Работа привлекла заметное внимание к полумагнитным нанокристаллам и КТ, поскольку этот факт позволяет рассматривать их как эффективные и контролируемые источники излучения. О заметном росте квантовой эффективности внутрицентральной ФЛ в нанокристаллах сообщалось в многочисленных публикациях (см., например, [15,16]), что позволяет считать это достоверным фактом.

Далее мы рассмотрим возможные процессы безызлучательной рекомбинации экситонов и трионов в КТ, обсудим происхождение правила отбора для этих процессов, рассмотрим зависимость их эффективности от размеров КТ и нанокристаллов. Мы покажем, что предположение о росте эффективности безызлучательной рекомбинации экситонов в КТ и ускорении внутрицентральной ФЛ, высказанное в [13,14], хорошо согласуется с sp - d механизмом безызлучательной рекомбинации.

2. Механизмы безызлучательной рекомбинации

Механизмы передачи возбуждения глубоким центрам, в первую очередь ионам переходных металлов в полупроводниках, а также ионам редкоземельных металлов, рассматривались давно [1]. Предполагалось, что доминирующим механизмом передачи энергии ионам в обоих случаях является диполь-дипольный (механизм Форстера) [17,18], несмотря на то что оптические внутрицентровые переходы запрещены в обоих случаях. Известно, что в этом случае доминирующим механизмом передачи возбуждения может быть обменный механизм (механизм Декстера) или передача энергии через взаимодействие высших мультиполей [17–19]. На то, что именно обменный механизм передачи возбуждения от полумагнитного кристалла ионам Mn^{2+} является доминирующим, по видимому, впервые было указано в работе [11], позже

обменный механизм анализировался в работе Абрамишвили и др. [12].

В работе [20] была предложена теоретическая модель передачи возбуждения от экситонов в КТ ионам Mn^{2+} , которая стартует с построения гамильтониана системы КТ + ион марганца. Выбор этого гамильтониана достаточно очевиден. Действительно, рассмотрение sp - d обменного взаимодействия основывается на гамильтониане типа Андерсона $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{Mn} + \hat{H}_{sp-d}$ [21], где \hat{H}_0 — гамильтониан электронной подсистемы кристалла, \hat{H}_{Mn} описывает d -оболочку иона марганца, \hat{H}_{sp-d} ответственен за гибридизацию зонных и локализованных электронных уровней. Кулоновским взаимодействием между ионами марганца и электронной системой КТ в данном случае пренебрегается. Необходимость его учета приводит к добавлению кулоновского взаимодействия между зонными и d -электронами к гамильтониану H_{Coul} , что позволяет учесть потенциальный s - d обмен и передачу энергии ионам марганца за счет обменного взаимодействия.

Вклад кулоновского взаимодействия между d -электронами и экситоном (электронно-дырочной парой) имеет характер возмущения, так как не приводит к заметной перестройке волновых функций d -оболочки ионов марганца и экситона, участвующих во взаимодействии; он заметно меньше обменного взаимодействия ионов марганца и экситонов, которое в свою очередь рассматривается как слабое возмущение. Гамильтониан этого процесса имеет вид: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{Coul}$, где $\hat{H}_0 = \hat{H}_{Mn} + \hat{H}_{QD}$ — гамильтониан невзаимодействующих КТ и ионов марганца, \hat{H}_{Coul} — гамильтониан взаимодействия между ионом марганца и зонными электронами.

Электронное состояние d -оболочки иона Mn описывается гамильтонианом типа Хаббарда

$$\hat{H}_{Mn} = \sum_{ms_z} n_{ms_z} (\epsilon_d + U_{\text{eff}} n_{m-s_z}),$$

где $n_{ms_z} = a_{ms_z}^+ a_{ms_z}$ — оператор числа электронов на d -оболочке марганца с проекцией спина s_z и орбитального момента $m = -2, \dots, 2$, ϵ_d — энергия электрона на d -оболочке по отношению к вакууму, U_{eff} — электростатическое отталкивание между электронами, заполняющими один уровень m и имеющими противоположные спины [21].

Электронные состояния КТ описываются выражением

$$\hat{H}_{QD} = \hat{H}_v + \hat{H}_c = \sum_{ks_z} E_{ck} c_{ks_z}^+ c_{ks_z} + \sum_{kj_z} E_{vk} b_{kj_z}^+ b_{kj_z},$$

где гамильтонианы \hat{H}_v и \hat{H}_c описывают электронные и дырочные состояния валентной зоны и зоны проводимости соответственно. Здесь $c_{ks_z}^+$, c_{ks_z} операторы рождения и уничтожения электронов с квазиимпульсом k , энергией и проекцией спина на 0_z s_z , тогда как $b_{kj_z}^+$, b_{kj_z} — операторы рождения и уничтожения дырок с квазиимпульсом k и проекцией момента j_z .

Состояния экситонов в КТ описываются в общем случае следующим образом:

$$|ex, J_z\rangle = F_{ex, J_z}(r_e, r_h)u_{es_z}(r_e)u_{hj_z}(r_h),$$

где $u_{es_z}(r_e)$ и $u_{hj_z}(r_h)$ — блоховские функции электронов и дырок соответственно, $F_{ex, J_z}(r_e, r_h)$ — огибающие экситонов, где $J_z = j_z + s_z$ — проекция полного момента экситона на Oz . Подмешивание валентных состояний к состояниям зоны проводимости открывает возможность для еще одного канала безызлучательной рекомбинации экситонов, который заключается в последовательном захвате электрона и дырки на d -оболочку Mn, в результате чего экситон рекомбинирует, переводя марганец в возбужденное состояние.

Полный гамильтониан системы КТ и ион марганца сложен для анализа и помимо членов, приводящих к безызлучательной рекомбинации экситонных комплексов, содержит большое количество членов, ответственных за $sp-d$ обменное взаимодействие, характерное для полумангнитных полупроводников, а также члены, приводящие к различным процессам рассеяния электронов и дырок [20].

Гамильтониан кулоновского взаимодействия ионов Mn и экситонов имеет вид [20]:

$$\hat{H}_{Coul} = \sum_{\mu\nu s'_z j_z s_z} \sum_{d_m, d_{m'}}^5 \left(V(m, \mu, \nu, m') d_{ms_z}^+ c_{\mu s'_z} d_{m' s_z} b_{\nu j_z} + V(m, \mu, m', \nu) d_{ms_z}^+ c_{\mu s'_z} b_{\nu j_z} d_{m' s_z} + h. c. \right),$$

где

$$V(m, \mu, \nu, m') = \left\langle d_m, \mu s_z \left| \frac{e^2}{|r_1 - r_2| \epsilon_\infty} \right| d_m, \nu s'_z \right\rangle,$$

а

$$V(m, \mu, m', \nu) = \left\langle d_m \mu s_z \left| \frac{e^2}{|r_1 - r_2| \epsilon_\infty} \right| \nu s'_z, d_m \right\rangle.$$

Выражение для начального состояния системы с определенной проекцией полного спина на Oz :

$$|i, S_z + s_z\rangle = A_1(S_z) \psi_{ex}(s_z).$$

Аналогично для конечного состояния имеем

$$|f, S'_z\rangle = T_1(S'_z).$$

Здесь S_z и s_z — проекции спинов ионов и экситонов (трионов) на ось, перпендикулярную плоскости структуры. Для светлого экситона $s_z = 0$, для темного $s_z = \pm 1$. В отсутствие магнитного поля начальное состояние есть статистическая смесь состояний $|i, S_z + s_z\rangle$ со всеми возможными проекциями $S_z + s_z$ и с равной долей каждого из них. В этом случае вероятность рекомбинации экситона с одновременным возбуждением иона марганца

в единицу времени находится во 2-м порядке теории возмущений с помощью золотого правила Ферми:

$$R_{Coul} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{N_i} \sum_{if} |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f),$$

где N_i — вырождение начального состояния, а суммирование ведется по начальным и конечным состояниям [20]. Использование только 2-го порядка теории возмущений оправдано, поскольку оценки R_{Coul} показывают, что вклад безызлучательных процессов в энергию начального и конечного состояний мал, он гораздо меньше поправок к энергии зонных электронов и дырок за счет $sp-d$ обменного взаимодействия, вклад которого учитывается в 1-м и во 2-м порядках теории возмущений [21]. Это позволяет ограничиться членами 2-го порядка для вычисления вероятности рекомбинации [1,10,11,20,22]. В силу симметрии волновых функций начального и конечного состояний, первый исчезающий член в выражении для матричного элемента $V(m, \mu, \nu, m')$ соответствует диполь-дипольной передаче возбуждения.

Действительно, кулоновский потенциал взаимодействия между зонным электроном и d -электроном иона Mn, находящегося в a_0 , можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_1 - r_2} &= \frac{1}{|r_1 - a_0 + a_0 - r_2|} = \frac{1}{|r_1 - a_0|} \\ &+ \frac{(r_1 - a_0)(a_0 - r_2)}{|r_1 - a_0|^3} + \frac{3}{2|r_1 - a_0|^3} \\ &\times \left(\left((r_1 - a_0)((r_2 - a_0))^2 - \frac{1}{3}(r_1 - a_0)^2(r_2 - a_0)^2 \right) + \dots \right) \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} V(m, \mu, \nu, m') &= \left\langle d_m \mu s_z \left| \frac{e^2}{|r_1 - r_2| \epsilon_\infty} \right| d_m, \nu s'_z \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \langle d_m | r_1 | d_{m'} \rangle \left\langle \mu s_z \left| \frac{|r_2 - a_0|}{|r_2 - a_0| \epsilon_\infty} \right| \nu s'_z \right\rangle. \end{aligned}$$

В силу симметрии волновых функций матричный элемент составляет

$$\left\langle \mu s_z \left| \frac{|r_2 - a_0|}{|r_2 - a_0| \epsilon_\infty} \right| \nu s'_z \right\rangle \propto \langle \mu s_z | r_2 | \nu s'_z \rangle.$$

Более аккуратную оценку дает $V(m, \mu, \nu, m') \simeq \simeq -4\pi \frac{e^2}{\epsilon_\infty} i E_{ex}(a_0) \langle \mu s_z | r_2 | \nu s_z \rangle \langle d_m | r_1 | d_{m'} \rangle$ [20]. Это позволяет получить аналитическое выражение для скорости безызлучательной рекомбинации, например для CdMnSe КТ в ZnSe матрице:

$$\begin{aligned} R_{Coul} &= \frac{2\pi}{\hbar} (4\pi^2) \left(\frac{e^2}{a_B} \right)^2 a_B^2 D_r^2 \frac{\hbar^2}{8m_0 a_B^2 E_g} \\ &\times \sum_{\lambda} |F_{ex}(a_\lambda)|^2 \delta(E_i - E_f) \end{aligned}$$

Здесь a_B — боровский радиус атома водорода, a_λ — координата λ -го иона Mn^{2+} ,

$$D_r^2 = \frac{3\hbar^2 c^3}{n_r e^2 E_0^3 \tau_r},$$

где $n_r = (\epsilon)^{1/2}$ — оптический индекс отражения, $\tau_r \approx 200$ — время рекомбинации излучательной рекомбинации иона марганца [2].

Кроме диполь-дипольного и обменного механизмов передачи возбуждения ионам марганца, существует еще один, связанный с $sp-d$ смешиванием. Он является следствием подмешивания электронных состояний к дырочным из-за размерного квантования, которое может оказаться существенным в достаточно узких квантовых ямах и КТ.

КТ на основе II–VI соединений имеет сильно анизотропную, „линзообразную“ форму, в силу чего их часто называют островками. В этом случае $s-p$ смешивание хорошо описывается с помощью выражения, полученного в рамках модели Кейна [23]:

$$\begin{aligned} \varphi_{\pm\frac{1}{2}}(k) &= \left(1 - \frac{(\hbar k p)^2}{6m_0^2}\right) S_{\pm\frac{1}{2}} \pm \frac{p\hbar k}{3m_0} \left(\frac{1}{E_g} - \frac{1}{E_g + \Delta}\right) \\ &\times (X \pm iY)_{\pm\frac{1}{2}} + \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta}\right) Z_{\pm\frac{1}{2}}, \\ p &= \langle s | p_x | X \rangle = \frac{iPm_0}{\hbar}, \end{aligned}$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, Δ — расщепление между валентной и спин-орбитально отщепленной зоной.

Тогда вероятность безызлучательной рекомбинации в единицу времени для этого механизма [20]:

$$\begin{aligned} R_{sp-d} &= \alpha(S_z) \frac{16\pi}{N_0} |V_{pd}|^2 \left(\frac{1}{U_{\text{eff}} + \epsilon_d - E_c} + \frac{1}{E_v - \epsilon_d} \right) \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \\ &\times \sum_{\lambda} |F]_{\text{ex}}(a_\lambda)|^2 \delta(E_i - E_f), \end{aligned}$$

где $F_{\text{ex}}(r_e, r_n)$ — огибающая функция экситона, a_λ — координата λ -иона марганца, $N_0 = 4/(a_0)^3$ — число элементарных ячеек на единицу объема, $\alpha(S_z)$ — множитель, зависящий от проекции момента экситона, a_0 — постоянная решетки. Коэффициент γ зависит от подмешивания состояний валентной зоны к состояниям зоны проводимости; для линзообразных КТ он порядка

$$\gamma \simeq \frac{\hbar^2}{2m_c E_g L^2},$$

где m_c — масса электрона, а L — ширина ямы. Для $L = 1.3$ нм $\gamma \approx 0.1$. Как следует из статьи [24] для сферической $CdMnSe$ КТ с диаметром 2.5 нм коэффициент $\gamma \approx 0.2$.

Эти оценки показывают, что эффективность $sp-d$ механизма передачи возбуждения в случае КТ сравнима с

кулоновским и может превышать его в квантовых точках малых размеров, кроме того, с уменьшением размеров экситонов она растет быстрее, чем кулоновский вклад, так как кроме роста, обусловленного локализацией волновой функции в КТ, присутствует дополнительный фактор, связанный с увеличением $sp-d$ смешивания.

Процесс безызлучательной рекомбинации экситонных комплексов (экситонов, трионов и связанных на примесях экситонов) возможен при определенных условиях, накладываемых на полный спин участвующих в процессе частиц и его проекции [5,9]. Действительно, слейтеровские детерминанты системы из n электронов обязательно являются собственными волновыми функциями для оператора S^2 , где S — полный спин [25]. В нашем случае речь идет об 5 d -электронах и одном зонном электроном в начальном и конечном состояниях. Поскольку 5 электронов в начальном состоянии имеют спин 5/2, а зонный электрон 1/2, возможны только два слейтеровских детерминанта, с полными спинами $S = 3$ и 2. В конечном состоянии слейтеровские детерминанты соответствуют полным спинам $S = 2$ и 1. Таким образом, рекомбинация экситона оказывается возможной, поскольку спин-орбитальное взаимодействие всего лишь перемешивает многочастичные волновые функции конечного состояния с разными полными спинами. Аналогичным образом доказывается, что и рекомбинация трионов X^- и X^+ трионов также разрешена по спину. Имея это в виду, становится ясно, почему авторы работы [9] предпочитали говорить об оже-процессе при анализе безызлучательной рекомбинации экситонов: в первом и втором случаях начальные и конечные состояния содержат одинаковые наборы слейтеровских детерминантов, а значит, правила отбора по спину для них тоже одинаковы. Стоит отметить, что существует некоторая путаница, связанная с причиной возникновения правил отбора для безызлучательной рекомбинации. В работах [10,26] происхождение правил отбора связывается с сохранением только полного спина. На самом деле правила отбора возникают из-за сохранения проекции полного спина на ось 0_z [5,10]. В частности, это является причиной сильной зависимости интенсивности ФЛ КТ от направления магнитного поля [5,27], поскольку рекомбинация экситонных комплексов, образованных дырками $j_z = \pm 3/2$, запрещена, тогда как она разрешена для дырок $j_z = \pm 1/2$. Наклонное магнитное поле смешивает эти экситоны, что проявляется в слабом росте интенсивности ФЛ КТ в этом случае.

3. Обсуждение

Считается, что основным механизмом передачи возбуждения от полупроводниковых кристаллов ионам редкоземельных металлов является диполь-дипольный, несмотря на то что внутрицентровые дипольные переходы в этом случае запрещены по спину и четности [1,22]. Видимо, дело обстоит иначе в случае II–VI полумаг-

нитных полупроводников, где основным механизмом считается обменный. Оценки, основанные на полученных выше выражениях для матричных элементов двух механизмов, диполь-дипольного и $sp-d$, показывают, что $sp-d$ механизм может быть вполне эффективным. К сожалению, оценка вклада прямого обменного механизма в безызлучательную рекомбинацию не может быть выполнена таким простым способом, но может оказаться, что вклад $sp-d$ механизма будет решающим.

Непосредственным доказательством преобладания обменного и $sp-d$ механизмов над кулоновским была и остается зависимость эффективности этого механизма от взаимной ориентации спинов ионов и экситонных комплексов, т.е. существование правил отбора, что приводит к зависимости интенсивности ФЛ КТ от величины и направления магнитного поля [5,20]. Обменный и $sp-d$ механизмы подчиняются одинаковым правилам отбора, что не позволяет различить их в магнитооптических экспериментах. Представляют большой интерес измерения оптически детектируемого магнитного резонанса, выполненные в [27], поскольку микроволновое излучение позволяет управляемо заселять расщепленные магнитным полем уровни ионов марганца с различными S_z . Заселяя таким образом более высокий уровень, можно контролировать скорость безызлучательной рекомбинации, поскольку, согласно правилам отбора, рекомбинация с нижнего уровня $S_z = -5/2$ запрещена, тогда как она разрешена с более высоких уровней. Эти измерения могли бы быть непосредственным доказательством доминирования обменного механизма, если бы удалось повысить качество спектров оптически детектируемого резонанса. Представляется, что подобные измерения на одиночных квантовых точках, как предложено авторами работы, были бы более убедительными.

Отметим также работу [28], где докладывалось о ферромагнитном упорядочивании спинов ионов марганца, сопровождающемся значительным увеличением интенсивности внутрицентральной ФЛ, как следствием существования правил отбора.

Быстрый рост квантовой эффективности внутрицентральной ФЛ в нанокристаллах с уменьшением их размеров может являться свидетельством доминирования спин-зависимого $sp-d$ механизма. В статьях [13,14] была выдвинута гипотеза о том, что эффективность возбуждения внутрицентрального перехода возрастает с уменьшением размеров КТ за счет sd -гибридизации в силу того, что размерное квантование приводит к более сильному перекрытию уровней валентных электронов с d -оболочкой марганца. По мнению авторов, это происходит благодаря двум связанным факторам: из-за роста эффективности безызлучательной рекомбинации экситонов с уменьшением размера нанокристаллов и роста эффективности внутрицентральной ФЛ. Это хорошо согласуется с доминирующей ролью $sp-d$ механизма, поскольку $sp-d$ смешивание действительно увеличивает эффективность обоих факторов в равной степени.

Эффективность передачи возбуждения зависит от размера КТ и растет с его уменьшением для всех механизмов, но без увеличения эффективности внутрицентральной ФЛ, которое обеспечивает $sp-d$ смешивание, это быстро приведет ее к насыщению.

Из-за зависимости $sp-d$ перемешивания от размеров КТ предполагается, что эффективность этого механизма будет расти быстрее с уменьшением размеров КТ. В принципе разница в зависимостях механизмов передачи от размеров может служить экспериментальным критерием, позволяющим определить доминирующий механизм.

Подобный подход использовался в [29] для выбора одного из двух механизмов $s-d$ обменного взаимодействия. Дело в том, что, согласно модели, предложенной в работах [30,31], $s-d$ обменное взаимодействие содержит заметную долю косвенного обмена, вызванного гибридизацией электронов зоны проводимости и $4s$ уровней марганца. Такая гибридизация действительно возможна, и ее вклад в $s-d$ обменное взаимодействие никогда не учитывался ранее. Согласно расчетам авторов, выполненным методом функционала плотности, этот вклад значителен, возможно, он является доминирующим. Два механизма обмена, потенциальный и косвенный, по-разному зависят от размеров КТ. В частности, потенциальный обмен должен расти быстрее с уменьшением их размеров, что и было использовано в работе [29]. Однако выводы этой работы, на наш взгляд, не выглядят убедительно, поскольку измерения выполнены на ансамбле КТ. Подобные эксперименты на одиночных квантовых точках были бы предпочтительнее, хотя очевидно, что это является трудной экспериментальной задачей.

Еще одной возможной экспериментальной проверкой доминирования обменного механизма могло бы служить измерение зависимости эффективности безызлучательной рекомбинации от расстояния между экситонами, локализованными в КТ, и полумагнитным слоем. Это возможно реализовать, например, на структурах $CdSe/ZnSe/ZnMnSe$, которые содержат промежуточный немагнитный слой $ZnSe$ [32]. Ожидается, что эффективность обменного механизма и связанных с ним спин-зависимых эффектов будет экспоненциально быстро спадать с толщиной слоя $ZnSe$, тогда как эффективность диполь-дипольного механизма будет спадать медленнее.

В заключение обратим внимание на то, что, кроме указанных выше спин-зависимых механизмов передачи возбуждения ионам Mn, существует еще один, связанный с релятивистскими поправками, который происходит от следующего члена в гамильтониане двухэлектронного взаимодействия [33]:

$$H' = \left(\frac{e\hbar}{2m_0c} \right)^2 \left(\frac{\sigma_1\sigma_2}{R^3} - \frac{3(\sigma_1R)(\sigma_2R)}{R^5} \right).$$

Релятивистский множитель $\left(\frac{e\hbar}{2m_0c} \right)^2 = Ry a_B \Lambda^2$, где a_B и Ry — боровский радиус и ридберговская энергия атома водорода, Λ — комптоновская длина волны. Оценка

величины матричного элемента показывает, что вклад этого механизма может оказаться заметным для точек с характерными размерами $R = 3-5$ нм.

В связи с релятивистскими поправками стоит отметить, что существует весьма общий подход к описанию диполь-дипольного механизма передачи энергии, берущий начало из квантовой электродинамики [33,34]. Кулоновское взаимодействие между частицами заменяется релятивистским выражением

$$V(x_1 - x_2) = \frac{e^2(1 - \alpha_1\alpha_2)}{|x_1 - x_2|} e^{ik(x_1-x_2)},$$

где

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

а λ — длина волны кванта света, соответствующая энергии перехода, α_1 и α_2 — матрицы Дирака. Это приводит к появлению в матричном элементе диполь-дипольного механизма дополнительных членов, пропорциональных $k^2(R - a_0)$, $k^2(R - a_0)^2$. Вклад этих членов становится заметен на достаточно больших расстояниях, когда $k(R - a_0) \geq 1$, т.е. много больших размеров КТ, что может быть актуальным при рассмотрении рекомбинации экситонов в КТ с полумагнитными барьерами, например CdSe/ZnMnSe. Вклад излучательного механизма в скорость рекомбинации спадает с расстоянием как $1/R^2$, тогда как безызлучательной рекомбинации как $1/R^6$, поэтому на больших расстояниях между КТ и марганцем единственным действенным механизмом оказывается излучательный. С точки зрения квантовой электродинамики диполь-дипольная передача возбуждения осуществляется за счет излучения и поглощения виртуальных или реальных фотонов, что позволяет рассматривать безызлучательные и излучательные процессы единым образом. Такой подход к анализу диполь-дипольного механизма взаимодействия между молекулами широко используется в молекулярной физике [34], последнее время он проникает в физику полупроводников [35].

4. Заключение

Анализ возможных механизмов безызлучательной рекомбинации экситонных комплексов в полумагнитных КТ позволяет выделить три основных: диполь-дипольный, прямой обменный и косвенный обменный, возникающий из-за $sp-d$ смешивания. Два последних механизма приводят к появлению правил отбора, которые сводятся к сохранению проекции полного спина системы ион марганца + экситонный комплекс на ось, перпендикулярную плоскости роста структур. Эти правила позволяют объяснить рост интенсивности ФЛ КТ в магнитном поле $B \parallel Oz$, сопровождающийся уменьшением времени жизни экситонов. Кроме того, они позволяют объяснить анизотропию этого процесса и его зависимость от температуры и накачки. Также, существует дополнительный спин-зависимый механизм

безызлучательной рекомбинации, связанный с релятивистским эффектом. Все механизмы зависят от размеров КТ так, что их эффективность растет с уменьшением размеров КТ. В частности отмечено, что заметный рост интенсивности внутрицентральной фотолюминесценции марганца, наблюдаемый во многих экспериментах, является дополнительным аргументом в пользу доминирования $sp-d$ механизма. Рассмотрены возможности экспериментального определения доминирующего механизма безызлучательной рекомбинации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ.

Список литературы

- [1] D.J. Robbins, P.J. Dean. *Adv. Phys.*, **27**, 499 (1978).
- [2] В.Ф. Агекьян. *ФТТ*, **44**, 1921 (2002).
- [3] G. Puls, F. Henneberger. In: *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors* (Springer Series in Materials Science 144, J. Kossut and J.A. Gaj (eds), 2010) p. 161.
- [4] C.S. Kim, M. Kim, S. Lee, J. Kossut, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 395 (2000).
- [5] A.V. Chernenko, P.S. Dorozhkin, V.D. Kulakovskii, A.S. Brichkin, S.V. Ivanov, A.A. Toropov. *Phys. Rev. B*, **72**, 045302 (2005).
- [6] S. Makowski, S. Lee, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska, G. Prechal, W. Heiss, J. Kossut, G. Karczewski. *Phys. Status Solidi B*, **229**, 469 (2002).
- [7] E. Oh, K.J. Lee, S.M. Soh et al. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4604 (2003).
- [8] P.R. Kratzert, J. Puls, M. Rabe, F. Henneberger. *App. Phys. Lett.*, **79**, 2814 (2001).
- [9] H. Falk, J. Huebner, P.J. Klar, W. Hwimbrot. *Phys. Rev. B*, **68**, 165203 (2003).
- [10] M. Nawrocki, Yu.G. Rubo, J.P. Lascaray, D. Coquillat. *Phys. Rev. B*, **52** R2241 (1995).
- [11] J.W. Allen. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **19**, 6287 (1986).
- [12] V.G. Abramishvili, A.M. Komarov, S.M. Ryabchenko, Yu.G. Semenov. *Sol. St. Commun.*, **78**, 1069 (1991).
- [13] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 416 (1994).
- [14] R.N. Bhargava. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 926 (2000).
- [15] Wei Chen, R. Sammynaiken, Y. Huang. *J. Appl. Phys.*, **88**, 5188 (2000).
- [16] M. Godlewski, S. Yatsunenko, V.Yu. Ivanov, K. Drozdowicz-Tomsia, E.M. Goldys. *Low Temp. Phys.*, **33**, 192 (2007).
- [17] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (М., Наука, 1978) гл. 1.
- [18] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешников, Т.А. Шахвердов. *Безызлучательный перенос энергии оптического возбуждения* (Наука, 1977) гл. 1.
- [19] D.L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [20] A.V. Chernenko, A.S. Brichkin, N.A. Sobolev, M.C. Carmo. *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 335306 (2010).
- [21] B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, A.E. Carlsson. *Phys. Rev. B*, **37** 4137 (1988).
- [22] I.N. Yassievich, L.C. Kimerling. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 718 (1993).
- [23] И.А. Меркулов. *ФТП*, **42**, 126 (2000).

- [24] R. Beaulac, Y. Feng, J.W. May, E. Badaeva, Daniel R. Gamelin, X. Li. *Phys. Rev.*, **84**, 195324 (2011).
- [25] Дж. Эллиот, П. Добер. *Симметрия в физике* (Наука, 1983) т. 2.
- [26] В.Ф. Агемян, P.O. Holtz, G. Karczewski, E.C. Москаленко, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **52**, 28 (2010).
- [27] 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).
- [28] I. Sarkar, M.K. Sanyal, S. Takeyama, S. Kar, H. Hirayama, H. Mino, F. Komori, S. Biswas. *Phys. Rev. B*, **79**, 054410 (2009).
- [29] Rachel Fainblat, Julia Frohleiks, Franziska Muckel, Jung Ho Yu, Jiwoong Yang, Taeghwan Hyeon, Gerd Bacher. *Nano Lett.*, **12**, 5311 (2012).
- [30] Rémi Beaulac, Daniel R. Gamelin. *Phys. Rev. B*, **82**, 224401 (2010).
- [31] Rémi Beaulac, Yong Feng, Joseph W. May, Ekaterina Badaeva, Daniel R. Gamelin, Xiaosong Li. *Phys. Rev. B*, **84**, 195324 (2011).
- [32] A.V. Chernenko, A.S. Brichkin, S.V. Sokolov, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi B*, **247**, 1514 (2010).
- [33] J. Avery. *Int. J. Quant. Chem.*, XXV, 79 (1984).
- [34] D.P. Craig, T. Thirunamachandran. *Molecular Quantum Electrodynamics* (Dover Publisher, N.Y., 1998).
- [35] Gregory D. Scholes, David L. Andrews. *Phys. Rev. B*, **72**, 125331 (2005).

Редактор Т.А. Полянская