

Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II–VI (Обзор)

© В.Ф. Агеян

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: avf@VA 4678.spb.edu

(Поступил в Редакцию 27 декабря 2001 г.)

Представлен обзор работ по внутрицентровым оптическим переходам в $3d$ -оболочках двухвалентных ионов группы железа (магнитных ионов). Наибольшее внимание уделено спектрам излучения ионов Mn^{2+} в кристаллах $CdTe$, ZnS и $ZnSe$. Рассмотрены структура внутрицентрового поглощения и люминесценции, влияние на внутрицентровые переходы элементного состава матрицы, концентрации магнитных ионов, температуры, всестороннего сжатия и структурных фазовых переходов. Анализируется взаимное влияние двух механизмов релаксации электронного возбуждения — межзонного и внутрицентрового. Обсуждается специфика внутрицентрового излучения магнитных ионов, находящихся в двумерных системах и нанокристаллах, связанная с изменением $sp-d$ обменного взаимодействия и с другими факторами. Приведены данные о кинетике затухания по контуру полосы внутрицентровой люминесценции в зависимости от температуры, концентрации магнитных ионов, условий возбуждения. Рассмотрены насыщение люминесценции и изменение ее кинетических свойств при сильном оптическом возбуждении, обусловленные миграцией возбуждения и кооперативным эффектом, а также проявление нелинейности внутрицентрового поглощения.

Работа частично поддержана грантом Е00-3.4-526 Минобразования Российской Федерации.

Введение

В кристаллах и стеклах, содержащих атомы группы железа, ярко проявляются внутрицентровые переходы в незаполненных $3d$ -оболочках этих атомов — поглощение и люминесценция. Внутрицентровое излучение этих ионов, особенно двухвалентного марганца, представляет практический интерес, поскольку $ZnS:Mn^{2+}$ является самым эффективным электролюминесцентным фосфором [1]. Основной предмет настоящего обзора — возбуждаемая оптическим способом внутрицентровая люминесценция (ВЛ). Она исследуется на широком круге объектов, но большая часть работ посвящена исследованию кристаллов, содержащих Mn^{2+} . Наибольший интерес представляет изучение кристаллов группы II–VI, в которых относительная концентрация катионов Mn^{2+} может меняться от сотых долей процента до десятков процентов. В столь широком диапазоне концентраций марганец может рассматриваться как парамагнитная примесь и активатор и как компонента твердого раствора, влияющая на фундаментальные свойства кристалла. В последние годы проведено множество исследований оптических свойств твердых растворов группы II–VI с магнитной компонентой и квантовых структур на их основе. Эти вещества составляют класс разбавленных магнитных полупроводников (РМП), которые иногда называют полумагнитными полупроводниками. Для РМП характерно проявление свойств, присущих кристаллическим твердым растворам вообще, таких как зависимость фундаментальных параметров от состава твердого раствора, неоднородное уширение и электронная

локализация, связанные с локальными флуктуациями состава, и др. Если изоэлектронной примесью является металл переходной группы, возможна перезарядка его $3d$ -оболочки, что придает новые качества экситонам, связанным на Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} в широкозонных кристаллах группы II–VI [2,3]. В РМП и квантовых структурах на их основе наблюдаются специфические свойства, обусловленные большим магнитным моментом недостроенной $3d$ -оболочки, — гигантское зеемановское расщепление электронных уровней, гигантское фарадеевское вращение, магнитный поляронный эффект. В РМП существуют два типа электронных возбуждений и их релаксации — обычный полупроводниковый межзонный механизм и внутрицентровый, которые могут существенно воздействовать друг на друга. Внутрицентровое поглощение и излучение света в $3d$ -оболочке магнитного иона проявляются при достаточной ширине запрещенной зоны кристалла. Наиболее популярные РМП с ионами Mn^{2+} являются модельными системами для изучения магнитных и магнитооптических свойств и внутрицентровых переходов. Практическая важность РМП с различными магнитными примесями относится к областям фотоиндуцированного магнетизма, активных лазерных сред, лазерных затворов, электролюминесцентных приборов, фарадеевских ячеек, магниточувствительных низкоразмерных квантовых структур. В последнее время электролюминесценция изучается в тонких эпитаксиальных пленках и композициях, содержащих полимер и активированные марганцем кристаллиты [4,5]. Изучение свойств внутрицентровой фотолюминесценции способствует прогрессу в пони-

мании электролюминесцентных процессов в объемных кристаллах и квантовых структурах и в их оптимизации. Существует ряд обзоров и много оригинальных статей, где описаны в основном зонные электронные состояния РМП и влияние на них внутреннего поля магнитных ионов (электрон-ионное обменное взаимодействие), а также взаимодействие магнитных ионов между собой (ион-ионное обменное взаимодействие) (см., например, [6–10]). В настоящем обзоре рассмотрены оптические переходы в $3d$ -оболочке двухвалентных ионов группы железа, главным образом Mn^{2+} , в кристаллах типа II–VI и наноструктурах на их основе. Главное внимание обращено на взаимодействие различных механизмов релаксации электронного возбуждения, на влияние внешних воздействий, элементного состава матрицы, размерного ограничения, а также на кинетические свойства ВЛ.

1. Энергетические уровни и оптические переходы в $3d$ -оболочках ионов группы железа в кристаллических матрицах II–VI

Свойства $3d$ -оболочки иона группы железа в кристалле и методы расчета энергий ее электронных уровней определяются целым рядом факторов. К ним относятся электрон-электронное спиновое взаимодействие V_{ss} , спин-орбитальное взаимодействие V_{so} , гибридизация d -состояний с s - и p -состояниями зонных электронов и кристаллическое поле V_c . Кристаллическое поле можно представить в виде

$$V_s = V_o + V_1 + V_2, \quad (1)$$

где V_o — сферически симметричная часть поля, V_1 вносит главный вклад в понижение сферической симметрии поля, V_2 содержит малые добавки еще более низкой симметрии. В интересующих нас системах наиболее сильным является электрон-электронное взаимодействие, т. е. реализуется случай слабого кристаллического поля. Если $3d$ -оболочка заполнена наполовину или менее, для комплексов слабых полей в соответствии с правилом Хунда сохраняется максимально возможный суммарный спиновый момент свободного иона, равный для Mn^{2+} $5/2$. В кристаллическом поле высокой симметрии электрон-электронное взаимодействие описывается тремя параметрами Ракá A , B и C , первый из которых дает лишь общий сдвиг всей системы $3d$ -уровней. В решетке типа цинковой обманки, к которой относятся кубические кристаллы группы II–VI, кристаллическое поле лигандов, действующее на катион, является тетраэдрическим. В этом поле d -орбитали делятся на две группы: $d_{(x^2-y^2)}$, d_{z^2} относятся к терму T_2 , а d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} — к терму E . Тетраэдрическое и октаэдрическое поля, действующие

на магнитный ион, расположенный в центре куба, создаются лигандами, занимающими соответственно либо четыре позиции в вершинах куба либо шесть позиций в центрах граней. Кристаллические расщепления $3d$ -уровней в этих полях связаны соотношением

$$\Delta_t = -4\Delta_o/9. \quad (2)$$

Здесь индексы t и o относятся к тетраэдрическому и октаэдрическому случаям, для которых нижними являются соответственно T_1 и E термы. Значением Δ (иногда его заменяют выражением Dq) принято измерять величину кристаллического поля. Именно благодаря сравнительно малой величине Δ , тетраэдрические комплексы в матрице типа II–VI относятся к высокоспиновым комплексам слабого поля. В этом случае образующие тетраэдр ближайшие соседи (анионы) не меняют существенно систему уровней изолированного атома марганца. Тетраэдрическим типом анионного окружения объясняется и малое изменение полей, действующих на ион Mn^{2+} , при переходе структуры кристалла II–VI от вюрцита к цинковой обманке — поле лигандов имеет симметрию T_d и центр инверсии отсутствует. Схема термов для иона Mn^{2+} в тетраэдрическом поле приведена на рис. 1, где нулевое значение энергии соответствует основному состоянию (спиновый секстет 6A_1 со спиновым числом $S = 5/2$ и орбитальным числом $L = 0$), малочувствительному к величине поля. Низшим возбужденным состояниям соответствуют $S = 3/2$ и $L = 1, 2, 3, 4$, причем самую низкую энергию имеет терм 4G с $L = 4$. В тетраэдрическом поле терм 4G расщепляется на четыре уровня. Уровень T_1 оказывается нижним, потому что его энергия значительно уменьшается с ростом поля, тогда как уровни A и E на изменение поля реагируют слабо. Расчеты уровней энергии ионов группы железа в кристаллических матрицах (поле лигандов) рассмотрены в ряде монографий и статей (см., например, [11,12]).

Положение уровней $3d$ -оболочки относительно экстремумов зонных состояний трудно определить по оптическим спектрам, но отсутствие четко выраженных переходов с уровня 6A_1 в зону проводимости во всех изученных кристаллах группы II–VI, активированных Mn, свидетельствует о том, что этот уровень, лежит ниже потолка валентной зоны, образованной p -состояниями халькогенидов. Спектры фотоэлектронной эмиссии $Cd_{1-x}Mn_xTe$ экспериментально и теоретически исследованы в работах [13–18]. Два метода фотоэлектронной спектроскопии — интегральный и с угловым разрешением — давали противоречивые результаты относительно степени гибридизации различных состояний. Эти противоречия удалось устранить и показать, что наблюдение в фотоэмиссии резкого максимума, расположенного на несколько eV ниже потолка валентной зоны и соответствующего вкладу $3d$ -оболочки в плотность электронных состояний, не противоречит значительной $sp-d$ гибридизации. Уровень энергии, соответствующий удалению одного $3d$ -электрона из Mn^{2+} ,

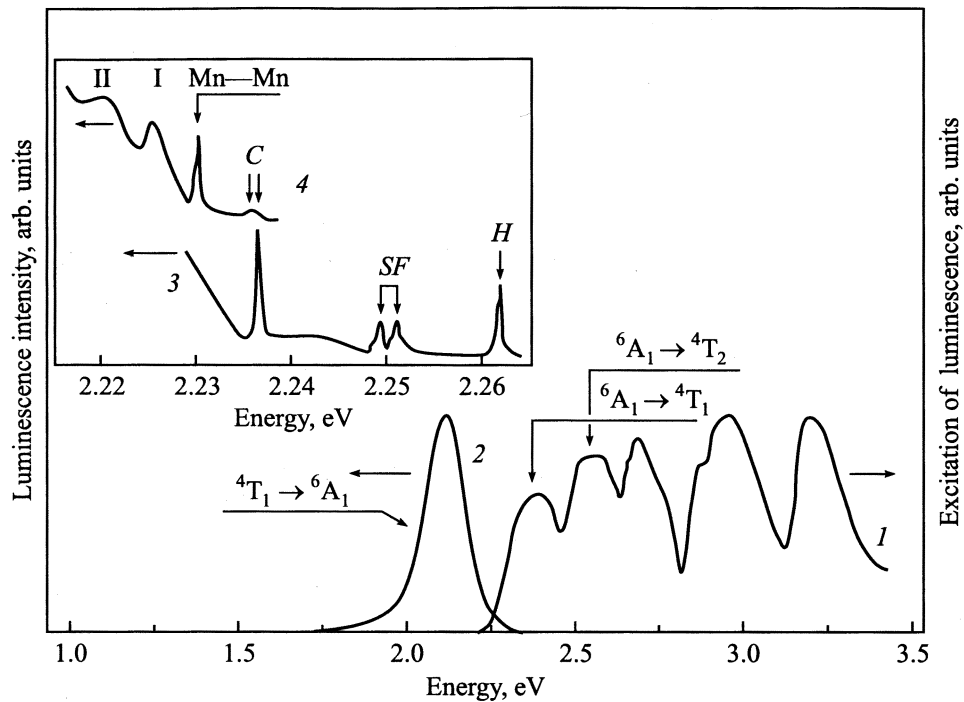


Рис. 1. Внутрицентровое поглощение (1) и ВЛ (2) Mn^{2+} в кристалле $\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{S}$ [1]. На вставке приведены спектры ВЛ Mn^{2+} в ZnS с концентрациями марганца 0.01 (3) и 1% (4). Линии C , H и SF — бесфононное излучение одиночных ионов из кубической и гексагональной областей кристалла и из области, содержащей дефекты упаковки соответственно. Пики Mn-Mn , I и II — бесфононное излучение марганцевых пар минимального радиуса из кубической области и его фононные реплики соответственно. $T = 4\text{ K}$.

лежит на 3.5 eV ниже вершины валентной зоны, а уровень, соответствующий добавлению 6-го электрона в $3d$ -оболочку, находится на $3.0\text{--}3.5\text{ eV}$ выше вершины валентной зоны. В настоящей статье вопросы, связанные с перезарядкой $3d$ -оболочки атомов группы железа, не рассматриваются.

Спектры поглощения, соответствующие переходам в $3d$ -оболочке Mn^{2+} , наблюдаются в кристаллических матрицах с достаточно широкой запрещенной зоной. Внутрицентровые переходы с порогом около 2.13 eV видны в спектрах отражения $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ уже при $x = 0.02$ [19]. При сравнительно больших концентрациях марганца внутрицентровое поглощение состоит из полос с шириной порядка 0.1 eV (рис. 1). Коэффициент внутрицентрового поглощения приблизительно пропорционален концентрации марганца, а ширина полос определяется взаимодействием $3d$ -электронов с фононами и неоднородным уширением.

Переходы между уровнями $3d$ -оболочки являются интеркомбинационными, и они запрещены в электрическом дипольном приближении. Этот запрет частично снимается безынверсионными составляющими кристаллического поля, динамическим эффектом Яна-Теллера и спин-орбитальным взаимодействием. Важным фактором для рассматриваемого класса соединений является значительная гибридизация d -состояний с p -состояниями халькогенидов. Благодаря этому сила осциллятора вну-

трицентровых переходов для Mn^{2+} в решетках типа II–VI намного больше, чем, например, в MnF_2 и его аналогах. Коэффициент поглощения в максимумах полос $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ составляет 10^3 cm^{-1} , т.е. он на 1–2 порядка меньше, чем типичная величина коэффициента межзонного поглощения. В системах с высокой концентрацией Mn полоса ВЛ бесструктурна, она имеет ширину около 120 meV , ее максимум в $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ находится около 2.0 eV , так что стоковые потери относительно пика первой полосы внутрицентрового поглощения ${}^6\text{A}_1\text{--}{}^4\text{T}_1$ (максимум спектра возбуждения ВЛ) значительны — они составляют 0.4 eV .

Спектры внутрицентрового поглощения, ВЛ и возбуждения ВЛ имеют хорошо выраженную структуру при низких концентрациях атомов с $3d$ -недостроенными оболочками. Исследование таких спектров возможно в широкозонных матрицах, самой изученной является система $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$. Сульфид цинка может содержать области со структурой цинковой обманки и вюрцита, а также области с дефектами упаковки. При концентрации Mn порядка $10^{-4}\%$ в спектре ВЛ $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ наблюдается несколько узких бесфононных линий с энергиями в интервале $2.22\text{--}2.24\text{ eV}$, самые сильные из которых, согласно [1], соответствуют излучению ионов Mn^{2+} , находящих в катионных позициях кубической и гексагональной фаз. Более слабые линии соответствуют Mn^{2+} в тех областях, где решетка ZnS

имеет дефекты упаковки. ZnS является полиморфным материалом, и при регулярных последовательностях дефектов образуются политипы 4H, 6H, 9R. В случае нерегулярных дефектов существует ряд неэквивалентных катионных позиций с симметрией C_{3v} . По этим причинам структура бесфононного спектра многообразна, и при малой концентрации Mn^{2+} и низкой температуре наблюдается система близко расположенных бесфононных линий (рис. 1). Со стороны низких энергий от этих линий наблюдаются сильные фононные повторения. Спектр возбуждения бесфононных линий ВЛ коррелирует со спектром поглощения — в нем наблюдаются полосы, соответствующие переходам из основного состояния Mn^{2+} 6A_1 в возбужденные состояния 4T_1 , 4T_2 и 4E . При малых концентрациях Mn время затухания ВЛ превышает 1 ms и увеличивается для бесфононных линий в сторону меньших энергий — от 1.15 ms для гексагональной фазы до 1.77 ms для кубической фазы. В матрицах высокого качества, где отсутствуют структурные дефекты, а концентрация Mn^{2+} мала, удается при низких температурах детально изучить системы 3d-уровней изолированных ионов. В таких кристаллах ZnS: Mn^{2+} исследованы спектры поляризованного возбуждения термов Mn^{2+} [20]. Тонкую структуру орбитальных триплетов обычно интерпретируют на основе ян-теллеровского взаимодействия 3d-состояний с колебательной модой ϵ -типа. Кроме дублетного расщепления термина 4T_1 , составляющего 1 meV, в каждой компоненте дублета удалось разрешить почти вырожденные состояния, отличающиеся на 10^{-4} eV (рис. 2). Компоненты дублета формируются соответственно состояниями Γ_6 , Γ_8 и Γ_7 , Γ_8 . Оказалось, что модель кристаллического поля недостаточна для определения мультиплетного расщепления термов 3d⁵-состояний.

Ковалентная модель дает более точное описание системы 3d⁵-уровней, но она сложна, и для определения ряда параметров требуются эксперименты с магнитным полем и одноосной деформацией. Эта модель демонстрирует, что тонкая структура ВЛ Mn^{2+} в ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe в большой степени управляется спин-орбитальным взаимодействием 3d⁵-уровней и уровней лигандов. При увеличении относительной концентрации марганца x от 0.001 до 0.02 большие полосы ВЛ и поглощения сдвигаются в область больших энергий со скоростью 3 meV/ x , и спектр становится еще более сложным благодаря взаимодействию между магнитными ионами. В $Zn_{1-x}Mn_xS$ уже при x около 0.01 наблюдается бесфононная линия ВЛ ближайших пар Mn–Mn, значительно более сильная, чем линия бесфононного излучения одиночных ионов Mn (рис. 1). Линия пар имеет сильные реплики с излучением LA- и LO-фононов. В полосах спектра возбуждения ВЛ при $x = 0.04$ еще видна структура фононного спектра, но при $x = 0.08$ и более полосы становятся бесструктурными. В матрице ZnS кроме ВЛ Mn^{2+} в области 2.2 eV наблюдаются полосы около 1.95 и 1.6 eV. Эти полосы слабы при низких температурах, но при 60 K имеют ту же интенсивность, что и полоса 2.2 eV, а в об-

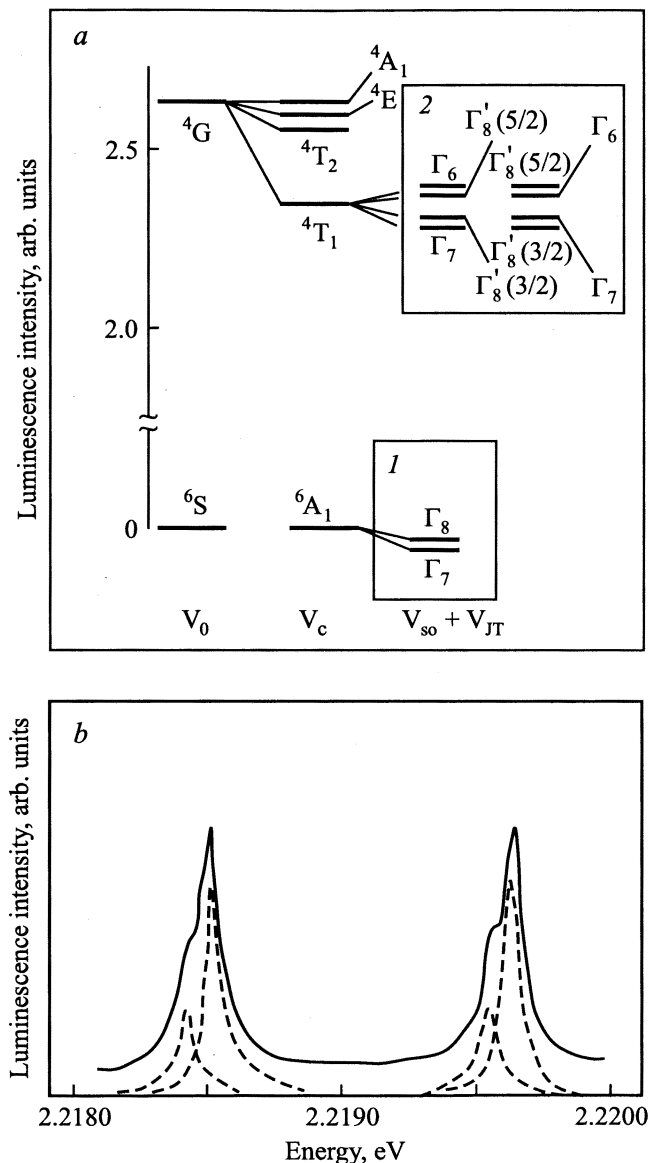


Рис. 2. Рассчитанная структура уровней энергии и спектр бесфононной ВЛ Mn^{2+} в кристалле ZnS с малой концентрацией марганца, не имеющем структурных дефектов [20]. *a* — уровни энергии свободного иона (V_0) и иона в кристаллическом поле (V_c), на вставках 1 и 2 показаны соответственно расщепление основного состояния 6A_1 (увеличение в 10^6 раз) и два варианта дополнительного расщепления возбужденного состояния 4T_1 (увеличение в 10^2 раз) при учете спин-орбитального (V_{so}) и ян-теллеровского (V_{JT}) взаимодействий. *b* — тонкая структура спектра ВЛ Mn^{2+} в ZnS при $T = 2$ K, соответствующая четырем подуровням 4T_1 , показанным на вставке 2.

ласти 100–200 K они уже доминируют. Скорее всего, низкоэнергетические полосы относятся к ионам Mn^{2+} , занимающим нерегулярные позиции в кристаллической матрице. Эти полосы относительно усиливаются при увеличении концентрации Mn^{2+} и повышении температуры, когда становится эффективным перенос энергии

между различными марганцевыми центрами. Относительное ослабление полосы ВЛ 2.2 eV при нагревании кристалла ZnS:Mn^{2+} выше 60 K сопровождается быстрым уменьшением времени затухания вследствие конкуренции со стороны безызлучательных механизмов и переноса энергии на нижележащие состояния, тогда как у длинноволновых полос этот процесс начинается при значительно более высоких температурах.

Даже при предельных концентрациях марганца в кристаллах группы II–VI нет свидетельств того, что свойства $3d$ -уровней принципиально изменяются в результате d – d взаимодействия ближайших соседей. Для высоких концентраций Fe^{2+} и Co^{2+} это взаимодействие намного сильнее и возможен переход от изолированных глубоких уровней к континууму гибридизированных d -состояний. Благодаря этому по мере роста концентрации железа или кобальта переходы, соответствующие расщепленным кристаллическим полям $3d$ -уровням, уширяются и ослабляются.

При введении малых концентраций кобальта в ZnSe в люминесценции появляются многочисленные пики с шириной около 0.01 eV и менее, охватывающие широкую спектральную область от 1.7 до 2.7 eV [21]. Две полосы 0.73 и 0.78 eV определяются переходом из основного состояния ${}^4A_2(F)$ $3d$ -оболочки в поле T_d в первое возбужденное состояние ${}^4T_1(F)$, остальные полосы соответствуют более высоким возбужденным состояниям типа G , D , H и P . Узость этих пиков и отсутствие фоновых реплик указывают на слабое по сравнению с Mn^{2+} взаимодействие Co^{2+} с колебаниями решетки [22]. Согласно работе [23], в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ с $x = 0.01$ – 0.02 усиление при температуре 10 K полос ВЛ 1.6, 1.9 и 2.4 eV сопровождается ослаблением и исчезновением зеленой краевой люминесценции ZnSe . При $x = 0.03$ ВЛ тоже исчезает, но появляется континуум рамановского рассеяния с шириной более 0.5 eV, который соответствует электронным переходам в гибридизированной примесной зоне d -типа. В $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ наблюдается одна полоса ВЛ около 1.9 eV, более устойчивая, чем ВЛ Co^{2+} . Она начинает уширяться при $x = 0.2$ и ослабляется на порядок лишь при $x = 0.64$, при этом рамановский континуум появляется при $x = 0.3$ и усиливается вплоть до максимальной концентрации $x = 0.73$. Интересно, что в кристаллах группы II–VI с кобальтом и железом не происходит перехода из непроводящего состояния в металлическое, несмотря на значительную делокализацию $3d$ -состояний. Это можно объяснить тем, что переход в проводящее состояние подавляется беспорядком, т.е. образуется континуум локализованных электронных состояний. Для очень больших концентраций железа или кобальта модель может быть следующей: кулоновская энергия для $3d$ -электронов велика по сравнению с характерным изменением энергии при одном прыжке электрона, вследствие чего электронные состояния расщепляются на две разделенные по энергии подзоны, одна из которых полностью заполнена, а другая

пуста, благодаря чему система сохраняет изолирующие свойства.

2. Зависимость внутрицентральной люминесценции от температуры и элементного состава кристаллов

Температурная зависимость формы и ширины полосы ВЛ Mn^{2+} исследована для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.4 < x < 0.7$) в интервале 10–220 K [24]. Установлено, что спектральная ширина полосы соответствует модели конфигурационных координат до 80 K. При более высоких температурах наблюдается значительное отклонение от расчетных величин, причиной чего является сближение положений равновесия иона марганца в возбужденном и основном состояниях при росте температуры. Этот вывод подтверждается заметным уменьшением стоковых потерь выше 80 K. Полоса ВЛ Mn^{2+} в $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Se}$ сдвигается в сторону низких энергий на 12 meV в интервале от 4 до 45 K, после чего в интервале от 45 до 300 K происходит сдвиг на 40 meV в противоположную сторону. Модель, основанная на оптическом переходе 4T_1 – 6A_1 с переворотом двух электронных спинов в $3d$ -оболочках соседних ионов Mn^{2+} , дает правильное описание низкотемпературного поведения полосы ВЛ и ее слабой чувствительности к внешнему магнитному полю до 6 T [25]. Высокотемпературный сдвиг в сторону больших энергий определяется в основном расширением кристаллической решетки. Сдвиг максимума ВЛ Mn^{2+} от 2.0 до 2.15 eV в интервале 77–300 K наблюдается и в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Температурное изменение ширины полосы ВЛ до 80 K согласуется с конфигурационной моделью, однако в высокотемпературной области и здесь необходимо учитывать сближение значений конфигурационных координат основного и возбужденного состояний Mn^{2+} [26]. Отметим, что температурные сдвиги порога поглощения марганца E_i и линии экситона Ванье E_{gx} в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x > 0.4$) близки по величине, в то время как их сдвиги при всестороннем сжатии отличаются даже по знаку.

Температурное изменение энергии переходов в $3d$ -оболочке ионов Mn^{2+} , входящих в состав различных РМП, предлагается использовать для определения температурной зависимости постоянной решетки кристаллов с достаточно широкой запрещенной зоной [27]. Основанием для использования ВЛ Mn^{2+} в качестве зонда является сильная зависимость энергии термина 4T_1 от величины кристаллического поля и слабая зависимость от поля энергии основного состояния 6A_1 . Оптическая спектроскопия в этом отношении имеет преимущество перед прямыми электронными и рентгеновскими методами, которые технически трудно применять в широком температурном интервале, захватывающем область низких температур. Изменение постоянной решетки можно изучать и по изменению ширины запрещенной зоны E_g с помощью экситонного излучения. Однако

преимуществами ВЛ по сравнению с экситонной спектроскопией являются ее температурная устойчивость и удобное спектральное положение, поскольку измерение экситонных спектров широкозонных кристаллов требует специальной техники. Это существенно, так как в последнее время растет интерес к кристаллам группы II–VI с очень широкой запрещенной зоной, содержащим легкие элементы (Zn, Mg, Be, Ca). Кроме того, экситон в твердом растворе имеет при разных температурах различную степень локализации, что затрудняет точное определение E_g . ВЛ марганца в кристаллах MnF_2 , имеющих другой тип решетки, использовалась для определения параметров кристаллического поля и степени ковалентности связей [28]. Изменение элементного состава сильно влияет и на температурный сдвиг, который, например в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при росте x от 0.4 до 0.7 увеличивается более чем вдвое [29]. Выращивание пленок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ методом молекулярно-пучковой эпитаксии позволило получить пленки со значениями x от 0.6 до 1.0 и изучить температурные изменения ВЛ Mn^{2+} в области концентраций марганца, недоступных для объемных кристаллов [30–33]. Температурная чувствительность ВЛ в $MnTe$ гораздо слабее, чем в $Cd_{0.3}Mn_{0.7}Te$, но в обоих случаях самая низкая энергия максимума ВЛ соответствует $T = 50$ К, когда межатомные расстояния минимальны. Эпитаксиальные пленки других твердых растворов группы II–VI с элементами группы железа также могут быть выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии в интервале относительных концентраций катионных компонент, значительно более широком, чем это удается сделать для объемных кристаллов.

Исследование спектрального положения ВЛ в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [34], $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$ [35], $Zn_{1-x}Mg_xS:Mn^{2+}$ [36] и в других системах при различных значениях x и y позволило получить сведения о воздействии ближайшего катионного окружения на энергии $3d$ -переходов в Mn^{2+} . Результаты можно качественно объяснить на основе изменения кристаллического поля при замене одного катиона другим, исходя из величин радиусов двухвалентных ионов, которые составляют для Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} соответственно 0.97, 0.80, 0.74 и 0.66 Å. На рис. 3 видно, что скорости сдвигов сильно зависят от выбранной пары замещающих друг друга элементов. Обычно считается, что кристаллическое поле Dq изменяется обратно пропорционально пятой степени расстояния между ионами марганца и аниона. Если ориентироваться на изменение постоянной решетки $a_0(x)$, то в интервале x от 0 до 1 оценки на этой основе дают значительно больший сдвиг полос $d-d$ переходов, чем наблюдающийся в эксперименте. Причины могут заключаться в том, что, во-первых, расстояние марганец–анион меняется слабее, чем $a_0(x)$, и это подтверждается измерениями EXAFS, во-вторых, следует принимать во внимание не только геометрический фактор, но и изменение ковалентности

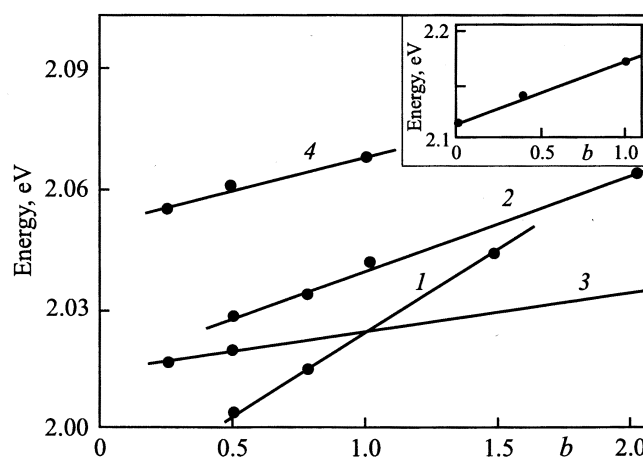


Рис. 3. Энергетическое положение максимума контура ВЛ Mn^{2+} в твердых растворах группы II–VI в зависимости от относительных концентраций b катионных компонент ($T = 77$ К). $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$: 1 — $b = y/(1-x-y)$, $x = 0.375$ (замещение Mg–Cd); 2 — $b = y/x$, $1-x-y = 0.25$ (замещение Mg–Mn); 3 — $b = x/(1-x-y)$, $y = 0.25$ (замещение Mn–Cd); 4 — $b = x/(1-x-y)$; $y = 0.5$ (замещение Mn–Cd) [35]. На вставке показано положение максимума ВЛ Mn^{2+} в кристалле $Zn_{1-x}Mg_xS$ с малой концентрацией марганца, $b = x/(1-x)$ (замещение Mg–Zn) [36].

связей при катионном замещении. Иногда концентрационный сдвиг бывает немонотонным. В работе [37] показано, что сдвиг полосы ВЛ Fe^{2+} с максимумом около 1.3 eV в $ZnS_{1-x}Se_x$ происходит до $x = 0.3$ в низкоэнергетическую сторону, но потом знак сдвига меняется, что, по-видимому, определяется суммарным влиянием изменения кристаллического поля и степени $sp-d$ гибридизации.

Сильный сдвиг ВЛ ожидается при введении в РМП в качестве одной из катионных компонент бериллия (ионный радиус Be^{2+} составляет лишь 0.35 Å), на который в последнее время обращается серьезное внимание как на широкозонную компоненту, усиливающую ковалентность связей в кристаллах группы II–VI и увеличивающую их микротвердость [38]. РМП, включающие Be как одну из компонент, представляют интерес, в том числе практический, и как объемные кристаллы, и как слои, входящие в состав структур с квантовыми ямами [39]. Имеющихся в настоящее время данных недостаточно для количественного описания сдвига ВЛ при введении Be в состав различных РМП.

Положения максимумов внутрицентрового $3d$ -поглощения в зависимости от элементного состава VI группы приведены в табл. 1 для переходов в четыре возбужденные состояния Mn^{2+} [40].

Видно, что замещение серы селеном и тем более теллуром заметно сдвигает полосы поглощения, тогда как замещение селена теллуром влияет на них слабо. Это не вполне согласуется с простой теорией, принима-

Таблица 1. Энергии максимумов внутрицентрового поглощения в трех типах РМП

Тип РМП	Конечное состояние (энергия перехода с уровня 6A_1 в eV)			
	${}^4T_1({}^4G)$	${}^4T_2({}^4G)$	${}^4E({}^4G)$	${}^2T_2({}^2I)$
$Mn_{1-x}Zn_xS$	2.33	2.40	2.60	2.75
$Mn_{1-x}Zn_xSe$	2.38	2.52	2.68	2.93
$Mn_{1-x}Zn_xTe$	2.38	2.54	2.70	2.93

ющей во внимание только величину кристаллического поля лигандов (ионные радиусы S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} равны соответственно 1.84, 1.91 и 2.11 Å). Эти несоответствия, как и в случае катионного замещения, удастся устранить, если учесть изменение ковалентности связей. Коэффициент Рака B , являющийся показателем ковалентности, уменьшается в ряду S–Se–Te по мере ослабления ионности валентных связей, что соответствует смещению полос внутрицентровых переходов в высокоэнергетическую сторону. Интенсивность ВЛ Mn^{2+} мало меняется в интервале температур 4–60 К, но при нагревании до 100 К ВЛ ослабляется более чем на порядок. Отметим, что температурный ход интенсивности ВЛ близок к матрицам с сильно отличающимися параметрами, например в ZnS и CdTe, при условии, что концентрация Mn^{2+} превышает несколько процентов. Это сходство определяется тем, что главным фактором является миграция внутрицентрового возбуждения, которая будет рассмотрена далее.

3. Влияние всестороннего сжатия на внутрицентровые переходы

Влияние всестороннего сжатия P на энергию переходов между уровнями $3d$ -оболочки ионов группы железа тесно связано со сдвигами уровней при изменении температуры и элементного состава РМП. В конечном счете вопрос сводится к величине и симметрии локального кристаллического поля и степени sp - d гибридизации. Установлено, что в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $T = 2$ К зависимости сдвигов энергий экситона Ванье dE_{gx}/dP и внутрицентрового перехода в ионе Mn^{2+} dE_{Mn}/dP от давления составляют соответственно 520 и -410 cm^{-1}/GPa [41]. При $T = 40$ и 77 К скорости сдвига уровней марганца увеличиваются соответственно до -450 и -600 cm^{-1}/GPa , т.е. температурная зависимость сдвига нелинейна. Пьезосдвиги зонных и внутрицентровых переходов имеют разные знаки, вследствие чего при определенных значениях P , зависящих от x , порог E_i внутрицентрового перехода оказывается ниже энергии экситонного перехода даже при $x < 0.4$. После пересечения уровней разгорается полоса ВЛ и начинает ослабляться экситонное излучение. Низкоэнергетический сдвиг соответствует теории кристалличе-

ского поля для ионов — сжатие увеличивает поле и понижает первый возбужденный уровень 4T_1 относительно основного уровня 6A_1 , однако численные расчеты пьезосдвигов дают значение -160 cm^{-1}/GPa , что значительно меньше экспериментального значения [42]. Расхождение, скорее всего, связано с тем, что расчет не выходит за рамки обычной теории кристаллического поля и не предполагает сильной гибридизации $3d$ -состояний Mn^{2+} с орбиталями типа s и d других атомов. В более поздних расчетах [43], где гибридизация принята во внимание, получен больший пьезосдвиг уровня 4T_1 . При дальнейшем увеличении P после появления полосы ВЛ межзонное экситонное излучение постепенно ослабляется и практически исчезает. При обсуждении вопроса об ослаблении экситонного излучения с ростом x от значения 0.4 выдвигались две возможные причины: 1) усиление релаксации через $3d$ -уровни Mn^{2+} ; 2) ухудшение качества твердого раствора при больших значениях x , уменьшающее квантовый выход экситонной люминесценции. Опыты по всестороннему сжатию свидетельствуют о том, что основной является первая причина, поскольку ослабление экситонной люминесценции происходит в условиях упругой деформации, не ухудшающей качества кристалла.

Величины пьезосдвигов максимумов полосы ВЛ ионов Mn^{2+} в сторону низких энергий, измеренные при комнатной температуре [42] для РМП на основе Zn и Mn с различными элементами VI группы, приведены в табл. 2.

Анализ, проведенный в [42], дал следующие результаты. Основными характеристиками кристаллического поля являются его сила Dq и два коэффициента Рака B и C , для которых теоретические расчеты [43] дают величину отношения B/C от 4 до 5. В случае $Zn_{1-x}Mn_xS$ эксперимент и теория согласуются при $Dq = 500$ и $B = 610$ cm^{-1} . Величина Dq зависит от расстояния a_0 между ионами Mn и S как a_0^{-5} , и по расчетам a_0 изменяется на 0.014 nm в интервале давлений от 0 до 10 GPa, откуда $dDq/dP = 18$ cm^{-1}/GPa . Для $ZnS:Mn^{2+}$ $dB/dP = -3.5$ cm^{-1}/GPa . Согласно [44] зависимость энергии внутрицентрового перехода от ве-

Таблица 2. Зависимость сдвига максимума полосы ВЛ Mn^{2+} от величины всестороннего сжатия P для трех типов РМП с различными концентрациями магнитной компоненты

Тип РМП	x	$-dE_{Mn}/dP$ (cm^{-1}/GPa)
$Zn_{1-x}Mn_xS$	0.05	224 ± 4
	0.3	286 ± 8
	0.5	303 ± 5
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	0.15	169 ± 16
	0.25	181 ± 16
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	0.1	500 ± 40
	0.3	419 ± 16
	0.6	395 ± 40

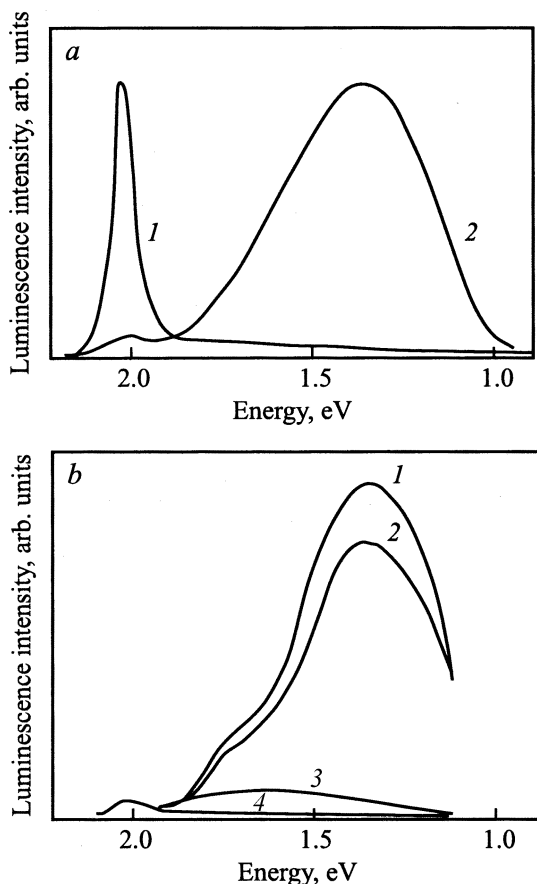


Рис. 4. Влияние всестороннего сжатия на спектр ВЛ Mn^{2+} в кристалле $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ [45]. *a* — ВЛ в исходном кубическом кристалле (1) и после приложения всестороннего сжатия 13 ГПа (2); $x = 0.07$. *b* — ВЛ после снятия всестороннего сжатия: 1 — до отжига, 2–4 — после отжига в течение 2 часов при 200, 400 и 500°C соответственно; $x = 0.04$. Спектры ВЛ зарегистрированы при $T = 77$ К.

личины сжатия можно представить как

$$dE_{\text{Mn}}/dP = rd(Dq)/dP + [E_{\text{Mn}} - Dqr]B - 1 dB/dP, \quad (3)$$

где r определяет наклон зависимости E_{Mn}/B от Dq/B на диаграммах, приведенных в [43]. Для перехода ${}^4T_1 - {}^6A_1$ получается $dE_{\text{Mn}}/dP = 300 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, что согласуется с экспериментальным значением $(267 \pm 9) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Обнаружено, что в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($0.01 < x < 0.1$) при всестороннем сжатии до 13 ГПа происходит фазовый переход от структуры цинковой обманки к структуре каменной соли [45]. При этом полностью меняется спектр ВЛ — полоса 2.0 эВ гаснет и разгорается новая полоса с максимумом 1.4 эВ и значительно большим квантовым выходом (рис. 4). Эти опыты позволяют оценить величину изменения поля лигандов при структурном переходе, а также использовать ВЛ как зонд для регистрации структурных трансформаций. С помощью ВЛ установлено, что температурный отжиг после снятия на-

пряжения позволяет восстановить структуру сфалерита практически полностью.

4. Конкуренция между внутрицентровым и зонным каналами излучательной рекомбинации

Существует много свидетельств связи между межзонными и внутрицентровыми электронными состояниями, например появление ультрабыстрой фазовой релаксации экситонов Ванье в кристаллах группы II–VI после введения в них ионов группы железа, наличие в спектрах возбуждения ВЛ пика, соответствующего энергии экситона E_{gx} , и т.д.

В этом случае, когда ширина запрещенной зоны РМП E_g (точнее, энергия экситона E_{gx}) не превышает энергии порога внутрицентрового перехода E_t , ВЛ проявляется слабо. В этих условиях передача энергии с первого возбужденного уровня $3d$ -оболочки в зонные состояния более вероятна, чем излучательный переход в основное состояние магнитного иона. Если $E_{gx} > E_t$, ситуация существенно меняется, и в РМП могут проявляться два типа излучательной релаксации оптического возбуждения — обычный межзонный и внутрицентровый. Соотношение между ними определяется целым рядом факторов, которые мы рассмотрим на примере $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$.

Запрещенная зона $E_g(x)$ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ расширяется при увеличении концентрации Mn, так что при $x = 0.4$ она составляет $E_{gx}(0.4) = E_t$. При x , немного превышающем 0.4, интенсивности ВЛ I_{3d} и люминесценции экситона Ванье I_x близки по пиковым значениям при интенсивности возбуждения $I_e = 1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Дальнейшее увеличение x ведет к ослаблению экситонной люминесценции: I_x меньше, чем I_{3d} , для $x = 0.5$ на 2 порядка и для $x = 0.6$ на 3 порядка при том же значении I_e [41]. По мере роста x $E_{gx}(x)$ попадает в область все более высокой плотности возбужденных состояний $3d$ -оболочки Mn^{2+} . Скорость релаксации с этих уровней на более низкие уровни иона Mn^{2+} велика, что приводит к ослаблению излучательной релаксации через обычные полупроводниковые механизмы, и таким образом ВЛ усиливается.

В спектрах возбуждения люминесценции $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ обнаружено немонотонное изменение I_x и I_{3d} при росте энергии квантов возбуждения $h\nu_e$ [46]. На рис. 5 видно, что значения

$$h\nu_e = E_{gx} + k\hbar\omega_{\text{LO}}, \quad (4)$$

где ω_{LO} — частота продольного оптического фонона и $k = 0, 1, 2, \dots$, наиболее благоприятны для межзонной экситонной люминесценции. В этом случае горячие экситоны быстро релаксируют на нижний экситонный уровень, излучив целое число LO-фононов. Если же

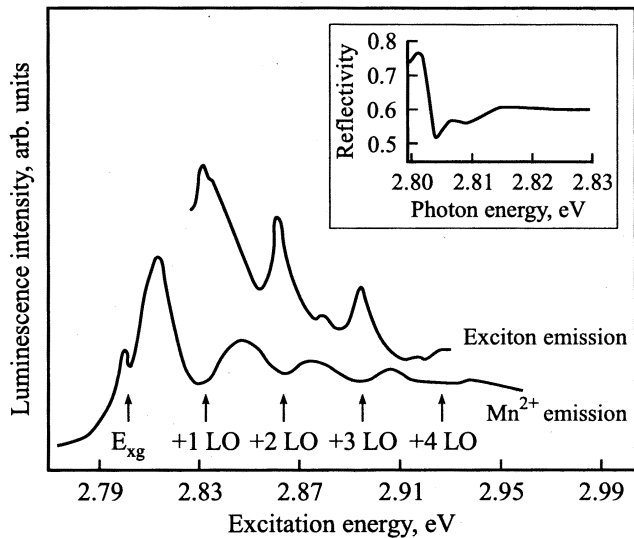


Рис. 5. Спектры возбуждения ВЛ Mn^{2+} и экситонной люминесценции в кристалле $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Se$ при $T = 4 K$ [46]. На вставке приведен спектр отражения кристалла с экситонной структурой около $2.803 eV$. Стрелками указаны положение экситонного пика E_{xg} и позиции, отстоящие от него на целое число энергий LO-фононов.

условие (4) для $h\nu_e$ не выполнено, финальная стадия релаксации на экситонный уровень происходит медленно с излучением большого числа акустических фононов, т. е. увеличивается вероятность переноса возбуждения на уровни иона марганца. Такой же эффект наблюдается при фиксированном $h\nu_e$, если кристалл помещается во внешнее магнитное поле H . Благодаря гигантскому зеемановскому расщеплению экситонных уровней, для нижней зеемановской компоненты экситона при определенных значениях H и фиксированном $h\nu_e$ выполняется соотношение, аналогичное (4).

В $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Se$ изучено влияние на поляризацию ВЛ Mn^{2+} резонансного возбуждения одной из компонент зеемановского расщепления экситона с $n = 1$ [47]. Если $h\nu_e$ и H подобраны так, что энергия фотона равна энергии верхней экситонной зеемановской компоненты с σ^- -поляризацией, наблюдается ослабление полосы ВЛ в σ^- -поляризации и ее усиление в σ^+ -поляризации. При таком резонансном возбуждении одной из поляризованных компонент экситона интегральная интенсивность I_{3d} ВЛ уменьшается, а поляризация ВЛ превышает 50%. Этот эксперимент интерпретируется на основе спин-зависимого захвата экситонов на $3d$ -уровни ионов Mn^{2+} в условиях конкуренции экситонного и внутрицентрового каналов излучательной рекомбинации, когда правила отбора для оптических переходов в $3d$ -оболочке ослабляются обменным взаимодействием.

Свидетельством перераспределения излучательной рекомбинации между межзонным и внутрицентровым каналами в зависимости от соотношения энергий соответствующих им переходов является рассмотренное в

предыдущем разделе влияние всестороннего сжатия на люминесценцию $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Перераспределение интенсивности люминесценции в пользу межзонного экситонного излучения наблюдалось в $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ во внешнем магнитном поле [48]. При использованном в эксперименте уровне неселективного возбуждения ($h\nu_e > E_{gx}$) в нулевом поле излучение зонных экситонов и ВЛ имели приблизительно одинаковую интенсивность, но поле $H = 5 T$ усиливает излучение экситонов на порядок относительно ВЛ. Такую тенденцию можно объяснить смещением σ^+ -компоненты экситона в сторону низких энергий при росте H , однако полностью описать перераспределение интенсивности между двумя каналами излучения таким образом не удастся. По-видимому, на эффективность переноса возбуждения от зонных экситонов в $3d$ -оболочку влияют правила отбора по спину, актуальные в условиях магнитного расщепления внутрицентровых и экситонных уровней. В более позднем исследовании [49] обсуждается вопрос о влиянии резонанса между зонными экситонами и внутрицентровыми переходами в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на эффективность диполь-дипольного механизма переноса энергии.

Кроме создания нового канала рекомбинации ионы группы железа способны прямым образом воздействовать на примесные состояния, вовлеченные в различные типы люминесценции. Введение Fe^{2+} в $CdTe$ подавляет донорно-акцепторное излучение, поскольку железо образует ассоциаты с компонентами донорно-акцепторных пар. При повышении концентрации железа от 10^{17} до $10^{19} cm^{-3}$ ослабляется на полтора порядка излучение экситонов, связанных на нейтральных акцепторах. Вероятнее всего, это связано с уменьшением концентрации акцепторов вследствие перезарядки $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ [50].

5. Нелинейное поглощение и бистабильность

Большое время жизни ионов Mn^{2+} в возбужденном состоянии предполагает возможность наблюдать нелинейные оптические свойства, связанные с внутрицентровыми переходами при сравнительно низких уровнях возбуждения. Эксперименты типа pump-probe были выполнены на $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.01$) с помощью второй гармоники лазера $YAG:Nd^{3+}$ с длительностью импульсов $7 ns$ [51]. При уровне возбуждения I_e порядка $10^4 W \cdot cm^{-2}$ наблюдается ослабление внутрицентрового поглощения (переходы ${}^6A_1 - {}^4T_1$ и ${}^6A_1 - {}^4T_2$). В случае $I_e > 10^5 W \cdot cm^{-2}$ при комнатной температуре форма лазерного импульса, прошедшего через кристалл, искажается и одновременно возникает оптическая бистабильность (рис. 6). Времена переключения „вверх“ и „вниз“ составляют соответственно 9 и $1.8 ns$ ($I_e = 10^5 W \cdot cm^{-2}$) и 6 и $0.8 ns$ ($I_e = 10^6 W \cdot cm^{-2}$), причем в последнем случае петля оптического гистерезиса втрое шире. Появление бистабильности, по-видимому,

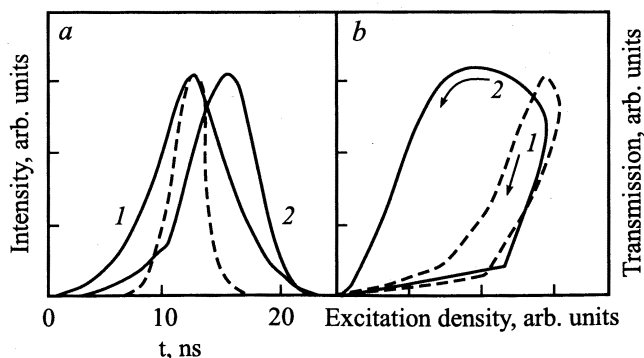


Рис. 6. Оптическое пропускание кристалла $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}$ с толщиной 0.05 cm при сильном возбуждении импульсами второй гармоники лазера $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ в область внутрицентрового перехода ${}^6\text{A}_1-{}^4\text{T}_1\text{ Mn}^{2+}$ при $T = 280\text{ K}$ [51]. *a* — форма лазерного импульса, прошедшего через кристалл при интенсивностях в максимуме импульса $I_e = 0.5$ (1) и $1\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (2); штриховой контур — первоначальная форма лазерного импульса. *b* — гистерезисные петли оптической бистабильности, описывающие зависимость пропускания от I_e в максимумах лазерных импульсов для случаев (1) и (2) части *a*.

определяется положительной обратной связью, возникающей при отражении света внутри кристалла от полированных поверхностей в условиях увеличивающейся прозрачности образца. Параметры оптической бистабильности в области $3d$ -переходов в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ должны определяться концентрацией ионов Mn^{2+} , временем жизни их возбужденного состояния с учетом миграции возбуждения, уровнем оптической накачки и температурой. Следует отметить, что насыщение поглощения и нелинейные свойства в области внутрицентровых переходов ионов группы железа в кристаллических матрицах типа II–VI исследованы недостаточно, однако в последнее время интерес к этому вопросу усиливается, в особенности в отношении двухвалентных ионов хрома.

6. Внутрицентровые переходы в наноструктурах на основе РМП

Квазидвумерные квантовые структуры на основе РМП, в особенности $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, являются популярными объектами для оптических исследований. В последнее время проявляется интерес к наноструктурам, включающим широкозонные РМП, где внутрицентровые переходы наблюдаются уже при малых концентрациях магнитной компоненты. Сверхрешетки и нанокристаллы, легированные оптически активными центрами, перспективны для практических применений. Кроме того, такие центры являются зондами, с помощью которых можно изучать свойства наноструктур. Самоорганизованные нанокристаллы РМП с диаметром 20 и высотой 2 nm выращены на поверхности $\text{ZnTe}(100)$ [52], металлоорганическим методом по-

лучены квантовые нити $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ с диаметром 3.5 nm в порах $\text{SiO}_2\text{ MCM-4}$ [53], $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ был введен в фотонный кристалл, состоящий из субмикронных полимерных сфер [54]. В настоящее время удается получать высококачественные нанокристаллы группы II–VI, содержащие по одному атому Mn^{2+} на нанокристалл. Такой нанокристалл является модельным объектом для изучения одиночного магнитного момента в квантовой точке. Исследования оптических свойств, в том числе ВЛ, в разнообразных наноструктурах на основе РМП требуют изучения специфики взаимодействия $3d$ -состояний магнитных ионов с s - и p -состояниями в условиях пространственного ограничения электронных волновых функций. Усиление $sp-d$ гибридизации должно увеличить скорость передачи энергии возбуждения электронно-дырочных пар в $3d$ -оболочку при межзонном оптическом возбуждении нанокристаллов РМП. В нанокристаллах $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ с диаметром D около 3 nm (боровский радиус экситона Ванье равен 2.5 nm), изученных в [55], квантовый выход ВЛ растет при уменьшении размера нанокристаллов и доходит до 18% (рис. 7), а время затухания люминесценции на несколько порядков меньше, чем в объемном кристалле (на один нанокристалл в среднем приходится один атом Mn).

Квантовый выход ВЛ определяется соотношением

$$\eta = \tau_R^{-1} (\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1})^{-1}, \quad (5)$$

где τ_R^{-1} и τ_{NR}^{-1} — скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации. Величина τ_{NR}^{-1} определяется числом поверхностных атомов в нанокристалле на единицу объема, которое пропорционально D^{-1} , а τ_R^{-1} зависит от степени замещения цинка марганцем. Если в нанокристалле независимо от его размера содержится фиксированное число атомов Mn, то $\tau_R^{-1} \sim D^{-3}$. В этом

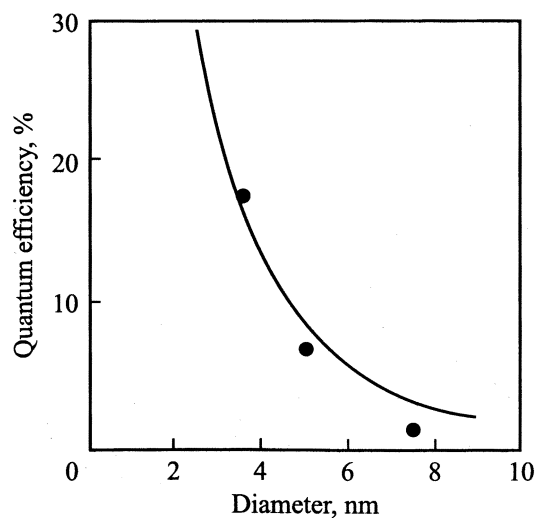


Рис. 7. Квантовая эффективность η ВЛ иона марганца, помещенного в нанокристалл ZnS с диаметром D ; точки — эксперимент при $T = 4\text{ K}$, линия соответствует зависимости $\eta = (1 + \beta D^2)^{-1}$ [55].

случае $\eta \sim (1 + \beta D^2)^{-1}$, где параметр β зависит от отношения τ_R/τ_{NR} . Согласно оценкам [55], квантовая эффективность ВЛ в нанокристалле с $D = 3$ nm увеличивается на порядок по сравнению с объемным кристаллом, что согласуется с экспериментом. Благодаря конфайнменту $3d$ -уровни сдвигаются в область зонных состояний $4s$, и рекомбинация $4s$ -электронов с дырками может происходить как прямо, так и через $3d$ -состояния. В этом случае переходы с участием $3d$ -электронов становятся разрешенными по четности. Итак, важными оказываются для свойства нанокристалла: 1) быстрый перенос возбуждения от зонных состояний в $3d$ -оболочку магнитного иона как результат локализации возбуждения в пределах одного нанокристалла; 2) увеличение на порядки τ_R^{-1} за счет усиления $sp-d$ смешивания. В противном случае, если τ_R^{-1} остается таким же, как в объемном кристалле (т.е. около 2 ms^{-1}), быстрый перенос возбуждения на ион Mn^{2+} и медленная излучательная рекомбинация приведут к насыщению ВЛ уже при низких уровнях межзонного оптического возбуждения. Особенно сильно конфайнмент влияет на $s-d$ смешивание возбужденных $3d$ -состояний в нанокристаллах $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, начиная с $D = 2\text{--}3$ nm. На основе таких нанокристаллов развита концепция атома, находящегося в режиме квантового ограничения [56], когда свойства атома и его связь с матрицей модулируются размерами нанокристалла. Анализ свойств нанокристаллов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, где эффективность люминесценции также в несколько раз выше, чем в объемном материале, подтверждает справедливость такого подхода.

Экспериментально показано, что временной интервал между импульсом межзонного возбуждения и максимумом интенсивности ВЛ в нанокристаллах $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ составляет менее 0.5 ns, т.е. перенос возбуждения на магнитный ион действительно является быстрым. Кристаллическое поле, в котором находится этот ион, также несколько меняется при переходе от объемного кристалла к нанокристаллу, что проявляется в небольшом сдвиге максимума ВЛ, однако этот фактор не может изменить $sp-d$ взаимодействие заметным образом. Ускорение переноса возбуждения на магнитные ионы подтверждено рядом последующих работ, где применялись специальные меры для достижения равномерного распределения марганца по нанокристаллам. Теоретически показано, что в нанокристалле ZnS с насыщенными поверхностными связями, в центре которого находится ион Mn^{2+} , зона проводимости модифицируется при взаимодействии с $3d$ -состояниями марганца, которое усиливается по мере уменьшения нанокристалла, тогда как состояния валентной зоны остаются практически неизменными. В нанокристаллах CdS , содержащих по одному иону Mn^{2+} , в нулевом внешнем поле наблюдалось гигантское расщепление экситонных спиновых подуровней [57]. Это расщепление позволяет оценить гигантское внутреннее поле, наведенное ионом марганца. Величина поля свидетельствует об усилении коротко-

действующего спин-спинового взаимодействия в случае конфайнмента.

Авторы работы [58] поставили под сомнение концепцию перестройки $sp-d$ взаимодействия, связанную с конфайнментом, а наблюдавшееся в [55] быстрое затухание люминесценции в области 2.1 eV связали с наложением хвоста обычной примесной люминесценции ZnS на полосу ВЛ. При исследовании нанокристаллов $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$, выращенных в полимерной матрице, было определено, что ВЛ затухает в них с $\tau_R = 1.5$ ms, что соответствует кинетике ВЛ Mn^{2+} в объемном кристалле $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$ [59]. Во всех изученных нанокристаллах, содержащих марганец, температурное тушение ВЛ намного слабее, чем в объемных кристаллах. Если в объемном кристалле $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$ интенсивность ВЛ в интервале $4\text{--}100$ K уменьшается в 10 раз, то в нанокристалле ВЛ ослабляется лишь наполовину в интервале $4\text{--}300$ K.

По-видимому, уже есть достаточные экспериментальные и теоретические основания считать, что локализация возбуждения и усиление гибридизации $3d$ -состояний с зонными состояниями в нанокристаллах РМП сильно влияют на квантовый выход и кинетику ВЛ. Противоречивость данных, полученных в различных исследованиях, скорее всего, определяется технологическими причинами. Способ приготовления и последующая обработка образцов, содержащих нанокристаллы группы II–VI с магнитной компонентой, оказывают сильное воздействие на их люминесцентные свойства. Различные системы с нанокристаллами $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, имеющие одинаковые исходные концентрации марганца, но выращенные различными способами, дают сильный разброс интенсивности ВЛ. В работе [60] показано, что подвергнутая гидротермальной обработке микроэмульсия с нанокристаллами $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ имеет квантовый выход ВЛ Mn^{2+} , в 60 раз больший по сравнению с аналогичным материалом, полученным при обычной водной реакции. Факторами, увеличивающими квантовый выход ВЛ, являются формирование в процессе роста нанокристаллов с совершенной структурой типа цинковой обманки и эффективная пассивация поверхности нанокристаллов, в том числе после выращивания. При изготовлении нанокристаллов $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, содержащих в среднем четыре атома Mn на один нанокристалл, был разработан эффективный способ равномерного распределения марганца [61], что подтверждено данными ESR. В таких системах обнаружены сдвиг максимума ВЛ в сторону больших энергий при уменьшении среднего размера нанокристаллов и увеличение квантового выхода ВЛ до 20% при комнатной температуре и до 75% ниже 50 K.

Введение магнитных ионов в нанокристаллы группы II–VI приводит к подавлению излучения типа примесь-зона и межпримесного излучения, а также люминесценции, связанной с поверхностными уровнями, очень актуальными при малых размерах кристаллов. В нанокристаллах $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$ со средним размером 4 nm наблюдается яркая ВЛ с максимумом 2.12 eV, но отсутствует излучение поверхностных состояний, харак-

терное для нелегированных нанокристаллов CdS [62]. Это подтверждает эффективность переноса возбуждения от зонных, примесных и поверхностных состояний в 3*d*-оболочку магнитных ионов в условиях пространственного ограничения, когда дефекты соседствуют с магнитным ионом.

Сильное воздействие понижения мерности системы на кинетику ВЛ продемонстрировано при изучении объемного кристалла сульфида цинка с плоскостями, легированными марганцем [63]. В двумерных слоях с концентрацией Mn около 10^{14} cm^{-2} ВЛ имеет более слабую температурную зависимость, и ее затухание при низком уровне возбуждения происходит быстрее, чем в трехмерном кристалле, вследствие уже обсуждавшегося усиления *sp-d* гибридизации, а также деформации, связанной с изменением постоянной решетки при введении Mn. Эта система оказалась удобной для определения критического расстояния между легированными слоями, при котором начинается межслоевой перенос возбуждения 3*d*-оболочек. Согласно оценке, полученной в [63], это расстояние равно 9 nm. Такая величина, равная 30 межкатионным расстояниям, представляется завышенной, она не вполне согласуется с минимальной концентрацией марганца, при которой начинается миграция внутрицентрового возбуждения Mn^{2+} в равномерно легированных объемных матрицах II–VI.

При синтезе объемного кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0.15 < x < 0.25$), содержащего нанокристаллы CdSe, обнаружено, что ионы марганца играют важную роль в нуклеации CdSe [64]. При наложении на эту систему магнитного поля до 5 Т люминесценция экситонов из нанокристаллов усиливается на порядок, в ВЛ из матрицы $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ подавляется. Корреляция этих дефектов, установленная на широком ряде образцов, определяется изменением эффективности переноса возбуждения между РМП и немагнитными нанокристаллами во внешнем магнитном поле, однако детали процесса не вполне ясны. Перенос энергии из CdSe в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ является процессом, для которого правила отбора зависят от спинов начального и конечного состояний. По этой причине магнитное расщепление зонных состояний и 3*d*-уровней может сильно повлиять на соотношение времени переноса возбуждения и характерных излучательных времен. Примечательно то, что этот эффект критичен к размеру нанокристаллов: если толщина прослоек CdSe, из которых образуются островковые нанокристаллы, увеличивается с 1.5 до 2.5 монослоев, перераспределение люминесценции в магнитном поле исчезает. Подавление магнитным полем переноса энергии от зонных экситонов в 3*d*-оболочку Mn^{2+} наблюдалось в эпитаксиальных слоях $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Se}/\text{ZnSe}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$ и в квантовых нитях $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [65]. Авторы работы делают вывод о том, что эффективность переноса возбуждения в магнитном поле определяется в основном не степенью резонансности экситонных и внутрицентровых переходов, а усилением роли правил отбора,

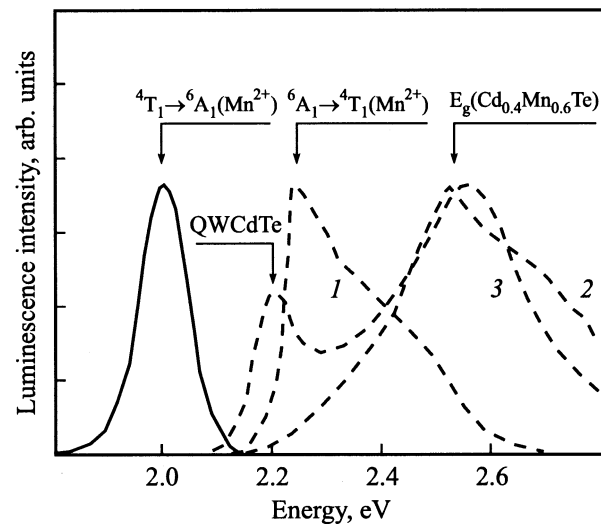


Рис. 8. Контур ВЛ Mn^{2+} (сплошная линия) и ее спектры возбуждения (штриховые линии) в объемном кристалле $\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ (1) и в структуре с квантовыми ямами $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ (2) [66]. Кривая 3 — спектр возбуждения люминесценции экситонов из квантовых ям CdTe . ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ — переход в первое возбужденное состояние иона марганца; QWCdTe — переход между первыми уровнями электронов и тяжелых дырок в квантовой яме CdTe ; $E_g(\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te})$ — край межзонного перехода в барьере; $T = 4 \text{ K}$.

зависящих от спина. Это согласуется с обсуждавшимися выше данными для объемных кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

ВЛ ионов Mn^{2+} при $T = 2 \text{ K}$ изучалась в квадвумерных структурах с квантовыми ямами $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ [66]. В опытах с временным разрешением при задержке $\Delta t = 0$ наблюдается излучение экситонов квантовой ямы CdTe с максимумом 2.02 eV, при $\Delta t = 2.5 \mu\text{s}$ в спектре остается ВЛ барьерных ионов Mn^{2+} с максимумом 2.0 eV. Вследствие малой толщины структуры происходит возбуждение всех слоев, содержащих Mn, даже при оптическом возбуждении типа зона-зона с высоким коэффициентом поглощения. Далее энергия переносится от зонных состояний барьера к ионам Mn^{2+} , что обеспечивает возбуждение 3*d*-оболочек более эффективное по сравнению с их прямым внутрицентровым возбуждением. По этой причине максимум спектра возбуждения ВЛ находится на фундаментальном краю барьера с E_g около 2.6 eV, а не в области порога возбуждения 3*d*-оболочки Mn^{2+} $E_t = 2.15 \text{ eV}$, как это имеет место в объемных кристаллах (рис. 8). Долгоживущее возбуждение 3*d*-оболочки барьера может существенно замедлить затухание экситонной люминесценции в квантовых ямах CdTe вследствие передачи возбуждения от барьерных ионов Mn^{2+} в квантовые ямы. Структуры $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x = 0.5$ и 0.68, содержащие квантовые ямы с шириной от 1 до 10 nm, были исследованы при всестороннем сжатии до 3 GPa [67]. Энергетические пьезосдвиги

при 80 К составляют $640 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для ВЛ и 600 ($x = 0.5$) и 480 ($x = 0.68$) $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ для экситонной люминесценции квантовых ям. Благодаря разным знакам пьезосдвигов при определенных величинах сжатия, которые определяются значением x и шириной квантовой ямы, начинается перенос энергии экситонов из квантовых ям в барьеры на уровни Mn^{2+} , что детектируется по пороговому усилению ВЛ.

Фотонный кристалл, состоящий из субмикронных полимерных сфер, в пустоты которого введен РМП $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$, является новым объектом для оптических исследований [54]. В том случае, когда полоса ВЛ РМП попадает в область стоп-зоны фотонного кристалла, кинетика затухания по контуру полосы меняется необычным образом. Затухание ВЛ $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ происходит наиболее медленно в центре полосы ВЛ, если центр по энергии совпадает с минимумом пропускания фотонного кристалла. Причиной этого является малая плотность фотонных состояний в стоп-зоне, инициированная сильным различием диэлектрических свойств полимерных сфер, образующих фотонный кристалл, и наполнителя $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$. Важным моментом являются параметры стоп-зоны фотонного кристалла. Подбор диаметра его наночастиц позволяет управлять шириной и энергетическим положением стоп-зоны и перекрывать частично или полностью контур ВЛ, плеща таким образом излучение в фотонном кристалле. Более того, введением в фотонный кристалл дефектов с определенным типом и концентрацией можно контролировать образование областей прозрачности в стоп-зоне. Такие системы сочетают высокую эффективность электро- и фотолюминесценции с возможностью управления спектральным составом излучения.

Влияние конфинмента на свойства $3d$ -люминесценции к настоящему моменту изучено недостаточно. Это явление имеет самостоятельный интерес, а также тесно связано со свойствами электролюминесценции в наноструктурах и представляет важность для практических применений. Можно указать по крайней мере три причины, определяющие специфику ВЛ в наноструктурах: изменение степени $sp-d$ гибридизации, перенос возбуждения между нанокристаллом и матрицей (или между квантовой ямой и барьером) и пространственное ограничение миграции.

В работах [68,69] сделан вывод о том, что $3d$ -уровни переходных ионов привязаны к определенным опорным уровням матрицы. В частности, утверждается, что разница в положении уровней внутриионных переходов в изовалентных полупроводниках равна разности энергий вершин валентной зоны. Таким образом, есть возможность использовать внутрицентровые переходы как зонды для определения высоты барьеров на гетеропереходах для электронов и дырок в отдельности. Этот вопрос был исследован для гетероструктур $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$ и $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x/\text{ZnSe}$ с примесью Ni (переход ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1T_2(F)$) в широком интервале x до 0.5 [70]. Измерения дали хорошее согласие с теорией, однако в случае $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x/\text{ZnSe}$

существует расхождение с данными, полученными на основе оптических переходов между уровнями размерного квантования.

7. Селективное возбуждение внутрицентральной люминесценции Mn^{2+}

В $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x > 0.4$ ВЛ возбуждается квантами с $h\nu_e > 2.14 \text{ eV}$. При селективном возбуждении в интервале $2.14 < h\nu_e < 2.25 \text{ eV}$ в кристаллах с $x = 0.5$ максимум ВЛ сдвигается соответственно от 1.98 до 2.005 eV [71,72]. При дальнейшем увеличении $h\nu_e$ от 2.25 eV максимум ВЛ снова сдвигается в область меньших энергий [72,73]. Такое поведение ВЛ до конца не понятно, возможных причин может быть несколько. Немонотонное изменение коэффициента внутрицентрального поглощения в сканируемой области (несколько полос поглощения) влияет на плотность оптического возбуждения. Другой причиной может быть реализация резонансных условий для возбуждения тех состояний неоднородно уширенного контура ВЛ, энергия которых отличается от $h\nu_e$ на величину ЛО-фонона. Аналогичный эффект наблюдается на неоднородно уширенной полосе излучения локализованных экситонов в $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ [74].

В работе [72] предложена конфигурационная модель для описания спектра ВЛ в условиях селективного возбуждения внутри неоднородно уширенного контура. В такой модели зависимость положения максимума ВЛ E_L от $h\nu_e$ описывается выражением

$$dE_L/d(h\nu_e) = H_{in}^2/(H_h^2 + H_{in}^2), \quad (6)$$

где H_h и H_{in} являются величинами однородного и неоднородного уширений. H_h , H_{in} и полная ширина H на полувысоте контура ВЛ представляются как

$$H^2 = H_h^2[1 + H_{in}^2/(H_h^2 + H_{in}^2)], \quad (7)$$

$$H_h = H[(1 + R)/(1 + 2R)]^{1/2}, \quad (8)$$

$$H_{in} = H_h R^{1/2}, \quad (9)$$

где $R = H_{in}^2/H_h^2$. Таким образом, измеряя сдвиг максимума ВЛ при сканировании $h\nu_e$, можно рассчитать величину R . При сравнении модели с экспериментом [72] делается вывод о том, что при $T > 55 \text{ K}$ неоднородное уширение исчезает. С таким выводом трудно согласиться. Если возбуждение за время жизни успевает релаксировать с понижением энергии, полностью избавиться от неоднородного уширения не представляется возможным. Более того, при миграции возбуждения неоднородное уширение должно зависеть от уровня оптического возбуждения, поскольку при усилении возбуждения нижние уровни неоднородного распределения насыщаются.

Исследования ВЛ Mn^{2+} в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ показывают, что в области 4–20 К однородное и неоднородное уширения при $h\nu_e > 2.2\text{ eV}$ примерно одинаковы. Неоднородное уширение в концентрационном интервале $0.46 < x < 0.70$ меняется от 70 до 85 meV, при этом форма контура ВЛ является гауссовой. Отсутствие сильной концентрационной зависимости неоднородного уширения неудивительно при столь высоких концентрациях марганца. Оно должно даже уменьшаться с ростом x , так как максимальная разупорядоченность твердого раствора обычно соответствует $x = 0.5$. Скорее всего, увеличение H_{in} при росте x в указанном интервале вызвано увеличением количества структурных дефектов, поскольку значение $x = 0.7$ является почти предельным для объемных кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Предположение [72] о том, что температурное изменение H_{in} каким-то образом связано с магнитными фазовыми переходами в $Cd_{1-x}Mn_xTe$, не подтверждается исследованиями влияния температуры на контур ВЛ. В точках магнитных фазовых переходов типа парамагнетик–спиновое стекло и парамагнетик–антиферромагнетик для значений x в интервале 0.4–0.7 не обнаружено изменений формы контура ВЛ и ее интегральной интенсивности.

При гелиевых температурах в кристаллах с $x > 0.4$ антистоксовская ВЛ возбуждается квантами с $h\nu_e < E_t$ в результате двухступенчатого процесса, который подавляется при нагревании образца до 80 К, по всей видимости, вследствие уменьшения времени жизни электронов в промежуточном состоянии [71,73]. Есть основания считать, что именно этот параметр связан с температурными магнитными фазовыми переходами [48].

8. Кинетические свойства внутрицентральной люминесценции

Кинетические свойства ВЛ зависят от многих факторов и в большой степени от концентрации магнитной компоненты. Проведение концентрационных исследований связано с определенными трудностями. В случае широкозонных матриц II–VI иногда возникают проблемы с введением больших концентраций элементов группы железа, а в сравнительно узкозонных исходных матрицах типа CdTe ВЛ удается наблюдать лишь при большой степени замещения кадмия марганцем. Объединение данных, полученных для различных матриц, затруднено влиянием индивидуальных свойств матрицы на кинетику ВЛ. В качестве примера можно привести данные работы [75], в которой установлено, что при увеличении концентрации серы x в матрице ZnS_xSe_{1-x} от 0.001 до 0.3 время затухания L -полосы ВЛ Co^{2+} (2.36 eV) уменьшается более чем в 5 раз. К аналогичному результату приводит и частичное замещение цинка кадмием в ZnSe. Такие различия могут быть связаны с разупорядочением системы при образовании твердого раствора, с изменениями во взаимодействии $3d$ -состояний с лигандами и в спин-орбитальном взаимодействии.

Характерное время затухания τ_R ВЛ можно описать соотношением

$$1/\tau_R = [(\alpha\rho_p/\rho_{3d} + C) + A], \quad (10)$$

где α определяется $sp-d$ гибридизацией, ρ_p — величина LS -связи валентных электронов, ρ_{3d} — величина LS -связи $3d$ -электронов магнитного иона, C и A — константы. Валентная зона кристаллов группы II–VI сформирована p -электронами анионов, и в ряду S–Se–Te величина ρ_p сильно изменяется. Что же касается ρ_{3d} , то для данного магнитного иона эта величина мало зависит от конкретного типа матрицы группы II–VI. Следует также принять во внимание уменьшение времени спин-решеточной релаксации при возрастании концентрации магнитной компоненты [76].

Исследования кинетики ВЛ Mn^{2+} в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ могут проводиться лишь в кристаллах с высоким содержанием марганца, когда динамика релаксации внутрицентрального возбуждения в большой степени определяется его миграцией [73,77]. Безызлучательная передача возбуждения происходит в результате кулоновского взаимодействия электронов возбужденного и невозбужденного атомов [78,79], имеющего диполь-дипольную, диполь-квадрупольную и квадруполь-квадрупольную составляющие. Для ионов, в которых дипольные переходы хотя бы частично запрещены, недипольные составляющие могут играть важную роль, определяя резкую зависимость вероятности передачи возбуждения от расстояния между магнитными ионами. Согласно [73], в $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ кривые затухания ВЛ на полувысоте ее контура с обеих сторон от максимума сильно отличаются друг от друга в интервале 2–60 К, но при 77 К уже совпадают. Предполагается, что кинетика по всему контуру полосы ВЛ становится одинаковой в том случае, когда тепловая энергия $k_B T$ приближается к величине среднего скачка энергии при переходе возбуждения с одного иона марганца на другой. Сделаны выводы о том, что 1) среднее изменение энергии при прыжке составляет 40 cm^{-1} , 2) при низкой температуре (миграция с понижением энергии) за характерное время затухания ВЛ (около $25\text{ }\mu\text{s}$) возбуждение успевает в среднем побывать на трех ионах марганца.

Более подробные исследования кинетики ВЛ в $Cd_{0.4}Mn_{0.6}Te$ показали, что при селективном возбуждении около порога внутрицентрального поглощения Mn^{2+} ($h\nu_e = 2.175\text{ eV}$) форма контура ВЛ сильно зависит от температуры [80]. Эта зависимость определяется эффективностью перераспределения возбуждения в неоднородно уширенном ансамбле ионов марганца вверх по шкале энергий за время жизни возбуждения. При $T = 2\text{ K}$ этот процесс отсутствует и затухание ВЛ экспоненциально. При $T = 60\text{ K}$ заселяется широкий спектр неоднородно уширенных состояний и затухание ВЛ существенно неэкспоненциально. В основном релаксация энергии внутри системы возбужденных состояний успевает произойти за время жизни возбуждения. Согласно

существующим моделям, при возбуждении в области порога внутрицентрового поглощения релаксация возбужденных состояний происходит в два этапа. Это быстрая релаксация на 0.2 eV за 1 ps через электрон-фононное взаимодействие в минимум конфигурационной кривой уровня 4T_1 фотовозбужденного иона Mn^{2+} и медленная релаксация в пределах нескольких сотых eV по неоднородно уширенному ансамблю уровней 4T_1 за десятки μs . При возбуждении существенно выше порога внутрицентрового поглощения добавляется промежуточный процесс с характерным временем менее 0.1 μs , соответствующий установлению „предварительного“ равновесия в системе возбужденных ионов Mn^{2+} , возможно, с участием зонных состояний $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (если $h\nu_e > E_g(x)$), после чего дальнейшее изменение заселенности по неоднородному контуру происходит только за счет миграции возбуждения по ионам.

9. Насыщение внутрицентральной люминесценции и ее кинетика в условиях сильного оптического возбуждения

Исследования кинетики ВЛ проводятся в импульсном режиме, что предполагает довольно высокий уровень оптического возбуждения. Вопрос о поведении системы ионов с незаполненной 3d-оболочкой в условиях сильного возбуждения интересен в нескольких аспектах. При возбуждении иона Mn^{2+} происходит внутрицентральной интеркомбинационный переход, и спиновый момент 3d-оболочки уменьшается от 5/2 до 3/2. Это влияет на величину обменного ион-ионного взаимодействия, особенно важного для ионов Mn^{2+} , являющихся ближайшими соседями. Таким образом, с одной стороны, при возбуждении уменьшается суммарный спиновый момент системы магнитных ионов, но, с другой стороны, ослабление обмена между ближайшими соседями разрушает магнитную упорядоченность. Эти изменения противоположным образом изменяют парамагнитные свойства кристалла и тем самым величину внутреннего поля, возникающего во внешнем магнитном поле. Уменьшение спинового момента 3d-оболочек влияет на носительное обменное взаимодействие, определяющее магнитный поляронный эффект, гигантское зеемановское расщепление и эффект Фарадея. Итак, мы имеем дело со сложным фотоиндуцированным изменением магнитных свойств кристалла, зависящим от концентрации магнитных ионов и их доли, находящейся в возбужденном состоянии. Представляет также практический интерес сопоставление свойств ВЛ в условиях сильной оптической накачки и свойств электролюминесценции при высоком уровне инжекции носителей.

При слабом оптическом возбуждении кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с $x > 0.4$ интенсивность ВЛ I_{3d} больше интенсивности люминесценции экситонов Ванье даже при низких температурах и наиболее благоприятном для

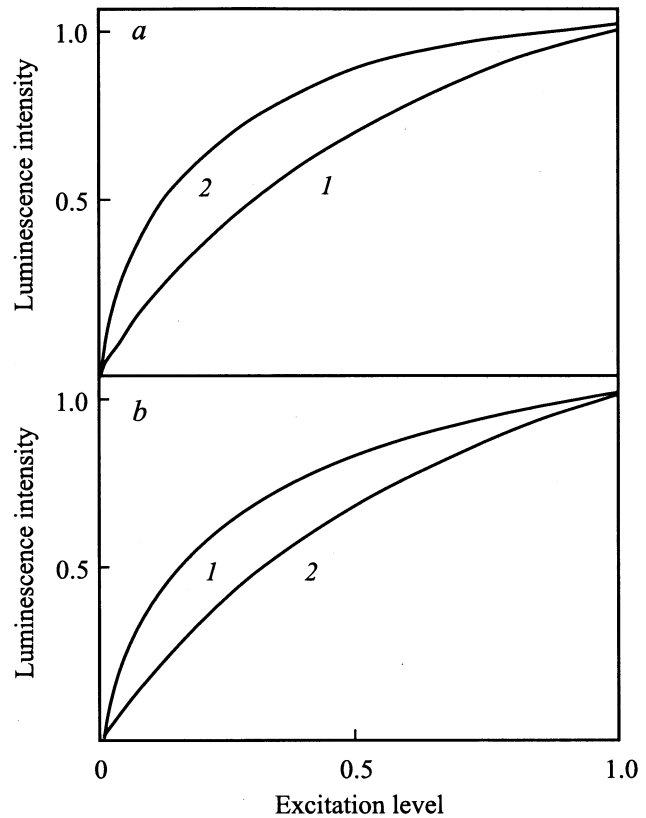


Рис. 9. Кривые насыщения ВЛ Mn^{2+} в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для $x = 0.7$ (a) и 0.4 (b) при $T = 4$ (1) и 77 K (2) [85,86]. Интенсивность ВЛ нормирована при значении $I_e = 1$, соответствующем уровню возбуждения $4 MW \cdot cm^{-2}$.

экситонного излучения значении $x = 0.4$. Однако уже при уровне возбуждения I_e порядка нескольких $W \cdot cm^{-2}$ заметно насыщение ВЛ [74], так что по мере роста I_e экситонное излучение становится доминирующим. В широкозонных системах ($ZnS:Mn^{2+}$ и др.) можно исследовать зависимость I_{3d} от I_e при малых концентрациях марганца. В такой системе причиной насыщения может быть переход в возбужденное состояние значительной доли ионов Mn^{2+} , чему способствует большое время жизни на уровне 4T_1 . Однако особенно сильно насыщение ВЛ проявляется при высокой концентрации марганца [74,81], когда главным фактором становится миграция возбуждения. История изучения миграции восходит к уже упоминавшимся работам [78,79], подробные исследования миграции возбуждения по 3d- и 4f-оболочкам магнитных ионов и ее роли в спектральной диффузии проведены в более поздних работах (см., например, [82–84]).

Интегральное насыщение полосы 2 eV ВЛ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при возбуждении в область внутрицентрового поглощения ($h\nu_e < E_g(x)$) представлено на рис. 9 [85,86]. Долю ионов Mn^{2+} , находящихся в возбужденном состоянии, можно оценить, зная зна-

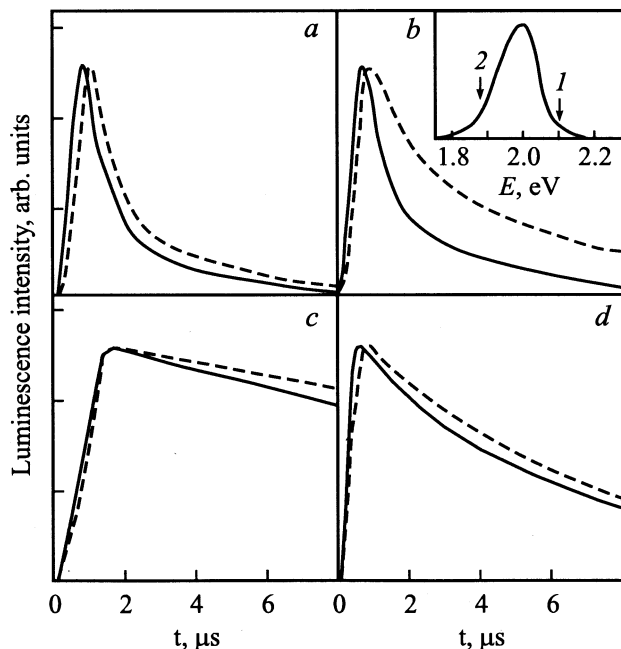


Рис. 10. Кинетика ВЛ Mn^{2+} в кристалле $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ при различных уровнях возбуждения I_e и температурах [89]. *a, b* и *c, d* относятся к точкам 1 и 2 на контуре ВЛ (см. вставку) соответственно; сплошные и штриховые линии соответствуют уровням возбуждения $I_e = 4$ и $0.06 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$; $T = 4$ (*a, c*) и 77 K (*b, d*).

чение x , коэффициент внутрицентрового поглощения, время жизни на возбужденном уровне 4T_1 и параметры возбуждения. Оценки показывают, что насыщение проявляется уже при относительно малой концентрации возбужденных ионов. Таким образом, насыщение при высоких концентрациях Mn^{2+} действительно связано с миграцией возбуждения. Это подтверждается температурной зависимостью насыщения, которое при $T > 60 \text{ K}$ намного эффективнее, чем при 4 K в диапазоне концентраций $0.45 < x < 0.75$. Следует отметить, что для $x = 0.4$ насыщение, напротив, усиливается с понижением температуры, если возбуждение осуществляется в область межзонных переходов (рис. 10, *a*). Причина заключается в том, что для $x = 0.4$ уровень экситона Ванье совпадает при 80 K с порогом внутрицентрового поглощения, где плотность электронных состояний Mn^{2+} мала, но при 4 K сдвигается в область большей плотности состояний к максимуму внутрицентрового перехода ${}^1A_6 - {}^4T_1$. Это облегчает передачу возбуждения от зонных состояний ионам марганца.

Тушение ВЛ при миграции возбуждения может быть следствием релаксации на дефектах и кооперативного эффекта (КЭ) [87]. Обычно КЭ (up-conversion) связывают с проявлениями антистоксовской люминесценции, но в нашем случае КЭ следует понимать лишь как передачу второй порции возбуждения на уже возбужденный

ион Mn^{2+} , при этом антистоксовская люминесценция может и не наблюдаться. КЭ в отличие от дефектного механизма, во-первых, является нелинейным и, во-вторых, его практически нельзя насытить. Концентрацию экситонов Френкеля на уровне с энергией $h\nu$ в момент t для концентрации x можно описать зависимостью

$$n(t, \nu) = n(0, \nu) \exp(-t/\tau_R) f(\nu, x, t), \quad (11)$$

где функция f определяет скорость ухода возбуждения на другие ионы. До последнего времени учитывался лишь уход на соседние невозбужденные ионы, т.е. КЭ и влияние уровня оптического возбуждения оставались за рамками исследований. КЭ не принимается во внимание и при моделировании методом Монте-Карло кинетики ВЛ в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ даже в условиях сильного возбуждения [88]. Однако КЭ должен доминировать при высоких уровнях возбуждения в РМП с не очень большим содержанием дефектов. Есть существенное отличие между переносом возбуждения на невозбужденный и возбужденный ионы. Релаксация по колебательным состояниям является быстрой, вследствие чего перенос энергии на соседний ион происходит из равновесного состояния электронного уровня 4T_1 . В таком случае перенос возбуждения на невозбужденный ион требует от фонной системы кристалла энергии, соответствующей стоксовым потерям перехода ${}^6A_1 - {}^4T_1$. При переносе возбуждения на уже возбужденный ион энергия на стоксовы потери почти не расходуется, поскольку в ионе-акцепторе переходу из 4T_1 в более высокие состояния соответствует малый стоксов сдвиг. Правильное описание кинетики ВЛ требует рассмотрения по крайней мере двух существенных моментов: 1) оценки различия вероятностей переноса возбуждения на невозбужденный и возбужденный ионы, 2) определения возможного вклада КЭ в ВЛ в конкретных экспериментальных условиях. Поскольку КЭ и релаксация на дефектах существенны лишь в условиях эффективной миграции, резкое усиление переноса внутрицентрового возбуждения при $T > 60 \text{ K}$ влечет за собой столь же резкое уменьшение квантового выхода ВЛ, что и наблюдается экспериментально в объемных кристаллах.

Обратимся к зависимости кинетики ВЛ $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ от уровня оптического возбуждения. Вследствие перераспределения возбуждения по неоднородно уширенному ансамблю ионов Mn^{2+} максимум интенсивности ВЛ достигается на высокоэнергетическом крыле полосы 2 eV быстрее, чем на низкоэнергетическом. Из кинетических кривых ВЛ (рис. 10) следует, что при высоком уровне возбуждения I_e спектральная зависимость затухания сильно проявляется даже при высокой температуре. Изменения кинетики ВЛ при росте I_e заметнее всего при высокой температуре и на высокоэнергетическом крыле, где затухание значительно ускоряется [89]. Это свидетельствует о развитии быстрого процесса, связанного с КЭ. Анализ кинетики показывает, что в системе ионов Mn^{2+} можно выделить локализованные и делокализованные состояния. Локализованные

состояния, скорее всего, соответствуют ионам Mn^{2+} , находящимся на границах марганцевых кластеров, где уровень 4T_1 понижается. При сильном возбуждении локализованные состояния насыщаются, вследствие чего миграция возбуждения по состояниям, находящимся выше порога подвижности, происходит даже при низких температурах. Какие области марганцевого кластера, внутренние или пограничные, соответствуют локализованным состояниям, зависит от элементного состава матрицы. В том случае, когда преобладание Mn в ближайшем катионном окружении Mn уменьшает кристаллическое поле, уровень 4T_1 повышается в центре кластера, и локализация происходит на границах (случай $Cd_{1-x}Mn_xTe$). В противоположной ситуации (например, в $Mg_{1-x}Mn_xTe$) положение уровня 4T_1 оказывается более низким в центре кластера, и при низких температурах там будет происходить локализация возбуждения.

Система возбужденных $3d$ -состояний в РМП с большой концентрацией магнитных ионов имеет сходные черты с локализованными экситонами Ванье в твердых полупроводниковых растворах. Это касается температурных свойств миграции, существования порога подвижности, кинетики излучения по контуру неоднородно уширенной полосы и т.д. Естественно, что энергетические и временные характеристики этих систем сильно отличаются друг от друга.

Важным типом РМП являются трехкатионные твердые растворы, в которых два катиона немагнитны, а один магнитен. Установлено, что при росте I_e насыщение ВЛ в $Cd_{1-x}Mn_xMg_yTe$ выражено намного слабее, чем в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [45]. Причиной этого является подавление миграции возбуждения при введении магния в $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Магний усиливает флуктуации локальных полей, в которых находятся ионы марганца, что затрудняет перенос внутрицентрового возбуждения. Значительное влияние на кристаллическое поле присутствия магния среди лигандов доказывается заметной зависимостью энергетического положения полосы ВЛ $Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$ от концентрации магния (рис. 3).

В настоящее время вызывают большой интерес исследования лазерного эффекта на $3d$ -переходах магнитных ионов в полупроводниковых матрицах, в частности, для применений в медицине. В работах [90–93] исследовались в качестве активных лазерных центров ионы Cr^{2+} с концентрациями $10^{18}–10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в матрицах ZnS , $ZnSe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (переход ${}^5T_2–{}^2E$). Максимумы полос поглощения и ВЛ Cr^{2+} находятся соответственно около 0.70 и 0.53 eV, полуширина полосы ВЛ составляет 0.2 eV. При достаточно сильной селективной накачке импульсным лазером ВЛ иона Cr^{2+} трансформируется в узкую полосу, энергию которой в зависимости от характеристик зеркал резонатора удается сканировать от 0.50 до 0.45 eV. В лучших образцах $ZnSe:Cr^{2+}$, полученных методом термодиффузии, лазерный эффект достигается уже при 12 μJ с пассивными потерями 7%, если возбуждение производится в область 0.7 eV рамановским лазером на $Va(NO_3)_2$ с накачкой от $YAG:Nd^{3+}$ [94].

Заключение

Проведенные в последние два десятилетия оптические исследования внутрицентровых переходов в ионах группы железа, помещенных в кристаллические матрицы, позволяют сделать вывод о том, что свойства этих переходов весьма разнообразны в зависимости от типов магнитных ионов и кристаллических матриц, концентрации магнитных ионов, мерности системы, условий возбуждения и температуры. Несмотря на многочисленные исследования, механизм переноса электронного возбуждения между ионами и между кристаллической матрицей и $3d$ -оболочкой магнитного иона до сих пор не вполне понятен. С этой точки зрения представляет интерес изучение кристаллических матриц, содержащих несколько типов ионов групп железа и лантана. Тем не менее оптика ионов группы железа в объемных полупроводниковых матрицах группы II–VI изучена довольно подробно, и в настоящее время интерес смещается в область наноструктур, содержащих ионы группы железа. Влияние конфаинмента на степень $sp-d$ гибридизации и скорость переноса возбуждения между зонными и $3d$ -состояниями, на величину электрон-фононного и электрон-ионного взаимодействий, на другие характеристики таких систем станет основным направлением исследований в ближайшие годы. Конфаинмент позволяет направленно менять характеристики ВЛ, в частности, резко повысить квантовый выход ВЛ при высоких температурах. Развитие технологии получения наноструктур предполагает строгую дозировку магнитных ионов в пределах одного нанокристалла и их контролируемое размещение в объеме или на поверхности, а также разработку новых композитных материалов с использованием нанокристаллов РМП. Естественно, что улучшается и качество электролюминесцентных устройств в случае использования в них нанокристаллов и квантовых плоскостей, содержащих оптически активные ионы, в первую очередь Mn^{2+} . Заслуживает внимания изучение процессов насыщения ВЛ в одних и тех же активированных средах при сильном возбуждении оптическим и инжекционным методами при различных температурах. Перспективным практическим направлением является использование полупроводниковых матриц с магнитными ионами в качестве нелинейных оптических сред, оптических затворов и активных элементов лазеров.

Список литературы

- [1] Н. Е. Gumlich. J. Lumin. **23**, 73 (1981).
- [2] К.А. Кикоин, В.И. Соколов, В.Н. Флеров, В.В. Черняев. ЖЭТФ **83**, 2335 (1982).
- [3] В.И. Соколов, О.В. Долженков. ФТП **32**, 455 (1998).
- [4] M. Beale. Phil. Mag. **68**, 573 (1993).
- [5] X. Yang, X. Xu. Appl. Phys. Lett. **77**, 797 (2000).
- [6] O. Goede, W. Heimbrodt. Phys. Stat. Sol. **B146**, 11 (1988).
- [7] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).

- [8] P.A. Wolff. *Semiconductors and Semimetals*. / Ed. J.K. Furdyna, J. Kossut. Vol. 25. London (1988).
- [9] H.J. Swagten, A. Twardowski, P.J. Eggenkamp, W.J.M. de Jonge. *Phys. Rev.* **B46**, 188 (1992).
- [10] R.J. Nicholas, M.J. Lawless, H.H. Cheng, D.E. Ashenford, B. Lunn. *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 791 (1995).
- [11] W. Busse, H.-E. Gumlich, D. Theiss. *J. Lumin.* **12/13**, 693 (1976).
- [12] Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Теория валентности*. Мир, М. (1968). С. 520. [J.N. Murrel, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder. *Valence Theory*. John Wiley & Sons. London–N.Y.–Sidney (1965)].
- [13] P. Oelhagen, M.P. Vecchi, J.L. Treeong, V.L. Moruzzi. *Solid State Commun.* **44**, 1547 (1982).
- [14] W. Zahorowski, E. Gilberg. *Solid State Commun.* **52**, 921 (1984).
- [15] M. Taniguchi, L. Ley, R.L. Johnson, J. Ghijsen, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B33**, 1206 (1986).
- [16] A. Balzarotti, M. De Crescenzi, R. Messi, N. Motta, F. Patella. *Phys. Rev.* **B36**, 7428 (1987).
- [17] M. Taniguchi, A. Fujimori, M. Fujisawa, T. Mori, I. Souma, Y. Oka. *Solid State Commun.* **62**, 431 (1987).
- [18] J. Mašek, B. Velicky. *Phys. Stat. Sol.* **B140**, 135 (1987).
- [19] A. Bonanni, K. Hingerl, H. Sitter, D. Stifner. *Phys. Stat. Sol.* **B215**, 47 (1999).
- [20] D. Boulanger, R. Parrot, U.W. Pohl, B. Litzenburger, H.-E. Gumlich. *Phys. Stat. Sol.* **B213**, 79 (1999).
- [21] J. Dreyhsig, K. Klein, H.-E. Gumlich, J.W. Allen. *Solid State Commun.* **85**, 19 (1993).
- [22] C. Chen, X. Wang, Z. Qin, W. Wu, W. Giriat. *Solid State Commun.* **87**, 717 (1993).
- [23] C.-L. Mak, R. Sooryakumar, M.M. Steiner, B.T. Jonker. *Phys. Rev.* **B48**, 11 743 (1993).
- [24] M.M. Moriwaki, W.M. Becker, W. Gebhardt, R.R. Galazka. *Solid State Commun.* **39**, 367 (1981).
- [25] J.F. MacKay, W.M. Becker, J. Spalek, U. Debska. *Phys. Rev.* **B42**, 1743 (1990).
- [26] J. Watanabe, H. Arai, T. Nouchi, J. Nakahara. *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 2227 (1992).
- [27] H. Schenk, M. Wolf, G. Mackh, U. Zender, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr. *J. Appl. Phys.* **79**, 8704 (1996).
- [28] A. Lira, A. Mendes, L. Dagdug, H. Murrieta, U. Caldino. *Phys. Stat. Sol.* **B212**, 199 (1999).
- [29] M.M. Moriwaki, W.M. Becker, W. Gebhardt, R.R. Galazka. *Phys. Rev.* **B26**, 3165 (1982).
- [30] S. Biernacki, M. Kutrowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 48 (1996).
- [31] H. Anno, T. Koyanagi, K. Matsubara. *J. Crystal Growth* **117**, 816 (1992).
- [32] S.M. Durbin, J. Han, O. Sungki, M. Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2087 (1989).
- [33] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna, J.J. Rhyne. *Phys. Rev.* **B48**, 12 817 (1993).
- [34] E. Muller, W. Gerhardt. *Phys. Stat. Sol.* **B137**, 259 (1986).
- [35] В.Ф. Агеян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **42**, 816 (2000).
- [36] K. Ichino, H. Misasa, M. Kitagawa, S. Tanaka, M. Kobayashi. *Japan. J. Appl. Phys.* **40**, 1289 (2000).
- [37] T.P. Surkova, P. Kaszor, A.J. Zakrzewski, K. Swiatek, V.Yu. Ivanov, M. Godlewski, A. Polimeni, L. Eaves, W. Giriat. *J. Crystal Growth* **214/215**, 576 (1999).
- [38] W. Paszkowicz, K. Godwod, J. Domagala, F. Firszt, J. Szatkowski, H. Meczynska, S. Legowski, M. Marczak. *Solid State Commun.* **107**, 735 (1998).
- [39] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp. *Nature* **402 B**, 787 (1999).
- [40] W. Giriat. *Phys. Stat. Sol.* **B136**, K129 (1986).
- [41] В.Ф. Агеян, Ф. Зунг. *ФТТ* **30**, 3150 (1988).
- [42] A. Anastassiadou, E. Liarokapis, S. Stoyanov, E. Anastassakis, W. Giriat. *Solid State Commun.* **67**, 633 (1988).
- [43] Y. Tanabe, S. Sugano. *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 753 (1954).
- [44] S. Ves, K. Strossner, W. Gebhardt, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B33**, 4077 (1986).
- [45] M. Kobayashi, Y. Nakamura, S. Endo, W. Giriat. *Phys. Stat. Sol.* **B211**, 359 (1999).
- [46] D. Some, A.V. Nurmikko. *Phys. Rev.* **B48**, 4418 (1993).
- [47] V.G. Abramishvili, A.V. Komarov, S.M. Ryabchenko, Yu.G. Semenov. *Solid State Commun.* **78**, 1069 (1991).
- [48] В.Ф. Агеян, Ф. Зунг. *ФТТ* **30**, 3444 (1988).
- [49] D. Leinen. *Phys. Rev.* **B55**, 6975 (1997).
- [50] T.P. Surkova, S.A. Permogorov, L.N. Tenichev, V.P. Galakhov. *J. Crystal Growth* **184/185**, 1128 (1998).
- [51] K. Dou, S.H. Huang, J.Q. Yu, W.P. Qin, C.M. Jin, F.C. Zhou, X.Y. Zhang, X.R. Xu. *Solid State Commun.* **76**, 1165 (1990).
- [52] Y. Terai, Sh. Kuroda, R. Takita. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2400 (2000).
- [53] L. Chen, P.L. Klar, W. Heimbrodt, F. Brieler, M. Froba. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3531 (2000).
- [54] J. Zhou, Y. Zhou, S. Buddhudu, S.L. Hg, Y.L. Lam, H. Kam. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3513 (2000).
- [55] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994).
- [56] R.N. Bhargava. *J. Crystal Growth* **214/215**, 926 (2000).
- [57] D.M. Hoffman, B.K. Meyer, A.I. Ekimov, I.A. Merkulov, A.L. Efros, M. Rosen, G. Guino, T. Gacoin, J.P. Boilot. *Solid State Commun.* **114**, 547 (2000).
- [58] A.A. Bol, A. Meijerink. *J. Lumin.* **87/89**, 315 (2000).
- [59] M. Tanaka, J. Qi, Y. Matsumoto. *J. Crystal Growth* **214/215**, 410 (2000).
- [60] L.M. Gan, B. Liu, C.H. Chew, S.J. Xu, S.J. Chua, G.L. Loy, G.Q. Xu. *Langmuir* **13**, 6427 (1997).
- [61] I. Yu, T. Isobe, M. Senna. *J. Phys. Chem. Solid.* **57**, 373 (1996).
- [62] S.-M. Liu, F.-Q. Liu, H.-Q. Guo, Z.-H. Zhang, Z.-G. Wang. *Solid State Commun.* **115**, 615 (2000).
- [63] W. Park, T.C. Jones, S. Schon, W. Tong, M. Chaichimansur, B.K. Wagner, C.J. Summers. *J. Crystal Growth* **184/185**, 1123 (1998).
- [64] C.S. Kim, M. Kim, S. Lee, J. Kossut, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska. *J. Crystal Growth* **214/215**, 395 (2000).
- [65] H. Falk, P.J. Klar, J. Hubner, M. Oestreich, W.W. Rule, W. Heimbrodt. *Abstracts of Tenth International Conference on II–VI Compounds*. Bremen (2001). Tu-09.
- [66] J. Nakamura, K. Takamura, S. Yamamoto. *Phys. Stat. Sol.* **B211**, 223 (1999).
- [67] P. Perlin, S. Shilo, T. Sosin, Y. Tyagur, T. Suski, W. Trzeciakowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, E. Janik, A. Zakrzewski, M. Kutrowski, J. Kossut. *J. Phys. Chem. Solid.* **56**, 415 (1995).
- [68] J.M. Langer, H. Heinrich. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1414 (1985).
- [69] J.M. Langer, C. Delerue, M. Lannoo, H. Heinrich. *Phys. Rev.* **B38**, 7723 (1988).

- [70] T. Surkova, W. Girit, M. Goldlewski, P. Kaczor, A.J. Zakrzewski, S. Permogorov, L. Tenichev. *Acta Physica Polonica* **88**, 925 (1995).
- [71] В.Ф. Агебян, Ф. Зунг. *ФТТ* **27**, 1216 (1985).
- [72] J. Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 1810 (1997).
- [73] E. Muller, W. Gebhardt, V. Gerhardt. *Phys. Stat. Sol.* **B113**, 209 (1982).
- [74] В.Ф. Агебян, Ф. Зунг. *ФТТ* **18**, 1859 (1984).
- [75] H. Born, P. Thurian, T. Surkova, A. Hoffman, W. Busse, H.-E. Gumlich, I. Broser, W. Girit. *J. Crystal Growth* **184/185**, 1132 (1998).
- [76] D. Scalbert, J. Chernogora, C. Benoit a la Guillaume. *Solid State Commun.* **66**, 571 (1988).
- [77] В.Ф. Агебян, Ю.В. Рудь, Р. Швабе. *ФТТ* **29**, 1685 (1987).
- [78] D.L. Dexter. *Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [79] T.H. Förster. *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948).
- [80] L.D. Park, S. Yamamoto, J. Watanabe, K. Takamura, J. Nakahara. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 3289 (1997).
- [81] M. Katiyar, A.N. Kitai. *J. Lumin.* **46**, 227 (1990).
- [82] D.L. Huber, D.S. Hamilton, B. Barnett. *Phys. Rev.* **B16**, 4642 (1977).
- [83] D.L. Huber. *Phys. Rev.* **B20**, 2307 (1979).
- [84] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). 383 с.
- [85] В.Ф. Агебян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов. *ФТТ* **41**, 49 (1999).
- [86] V.F. Aguekian, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov. *J. Crystal Growth* **214/125**, 391 (2000).
- [87] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. *Оптика и спектроскопия* **37**, 262 (1973).
- [88] S. Yamamoto, K. Takamura, J. Nakahara. *Phys. Stat. Sol.* **B211**, 111 (1999).
- [89] В.Ф. Агебян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. *ФТТ* **43**, 1562 (2001).
- [90] J.T. Seo, U. Hommerich, S.V. Trivedi, R.J. Chen, S. Kutcher. *Opt. Commun.* **153**, 267 (1998).
- [91] L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. *IEEE J. Quantum. Electron.* **32**, 885 (1996).
- [92] R.H. Page, K.I. Schlaffers, L.D. DeLoach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke, K.T. Chen, A. Burger. *IEEE J. Quantum Electron.* **33**, 609 (1997).
- [93] U. Hommerich, X. Wu, V.R. Davis, S.V. Triverdi, K. Grasza, R.J. Chen, S. Kutcher. *Opt. Lett.* **22**, 1180 (1997).
- [94] A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kiselev, V.P. Mikhailov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, L.I. Postnova, V.I. Konstantinov. *Opt. Commun.* **167**, 129 (1999).