

Кинетика $3d$ -люминесценции ионов Mn^{2+} в $Zn_{1-x}Mn_xSe$

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

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

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

(Поступила в Редакцию 14 января 2003 г.)

Исследована внутрицентровая люминесценция (ВЛ) Mn^{2+} в $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с $x = 0.07$ и 0.02 при импульсном возбуждении второй гармоникой неодимового лазера. При 4 К насыщение ВЛ определяется нелинейностью системы только в момент возбуждения, и кинетика затухания ВЛ после окончания возбуждающего импульса мало зависит от уровня накачки. При 77 К в $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Se$ кинетика затухания существенно зависит от уровня накачки, поскольку миграция внутрицентрового возбуждения по ионам марганца инициирует медленный нелинейный процесс — кооперативный эффект (up-conversion). Измерения затухания ВЛ в $Zn_{0.98}Mn_{0.02}Se$ показали, что при $x = 0.02$ миграция возбуждения по ионам Mn^{2+} незначительна даже при высокой температуре и сильной оптической накачке.

Наиболее известным семейством разбавленных магнитных полупроводников (РМП) являются кристаллы группы II–VI, в которых часть катионов замещена ионами группы железа (при больших концентрациях магнитных ионов чаще всего используют марганец). Специфические свойства РМП обусловлены сильным обменным взаимодействием ионов марганца между собой и с электронами (антиферромагнетизм, гигантские магнитооптические эффекты Зеемана и Фарадея, магнитный полярон). Еще одной особенностью РМП являются оптические переходы между уровнями недостроенных $3d$ -оболочек ионов группы железа — внутрицентровое поглощение (ВП) и внутрицентровая люминесценция (ВЛ). К настоящему времени внутрицентровые переходы хорошо изучены для больших концентраций магнитных ионов в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x > 0.4$) [1–8] и для их малых концентраций в широкозонных кристаллах $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 10^{-2}–10^{-3}$) [9,10]. В кристаллах с концентрациями ионов Mn^{2+} порядка нескольких процентов внутрицентровые переходы исследованы недостаточно. Эта область концентраций представляет интерес в связи с тем, что в ней находится порог миграции внутрицентрового возбуждения по ионам марганца.

В последние годы появилось много работ по исследованию ВЛ марганца в двумерных слоях и в нанокристаллах группы II–VI [11–19]. Интерес к таким системам связан с изменениями $sp-d$ взаимодействия и условий миграции внутрицентрового возбуждения при переходе от объемных кристаллов к квантовым системам с размерностью $2D$ и $0D$. Понижение размерности системы должно существенно влиять на кинетику, квантовый выход и температурную зависимость ВЛ. Распространение экспериментальных и теоретических исследований на наноструктуры требует детальных сведений о релаксации внутрицентрового возбуждения в объемных матрицах группы II–VI для максимально широкого интервала концентраций магнитной компоненты.

В настоящей работе изучены внутрицентровые переходы в объемном кристалле $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с $x = 0.02$ и 0.07 . Основное внимание уделено насыщению ВЛ и зависимости кинетики ВЛ от температуры и уровня оптического возбуждения.

1. Образцы и методика

Кристаллы ZnSe выращены методом Бриджмена. Слой марганца наносился на поверхность кристалла в вакууме, после чего ионы Mn^{2+} внедрялись в решетку с помощью термодиффузии и занимали катионные позиции. Естественно, что при таком способе введения распределение марганца в объемном кристалле является неравномерным. Элементный состав определяется в различных точках образца методом микрорентгеновского анализа, для оптических исследований были выбраны две области кристалла с указанными выше концентрациями марганца.

ВЛ возбуждалась импульсами неодимового лазера с длительностью 0.18 mks и частотой повторения 2 kHz, при острой фокусировке достигался уровень возбуждения I_e более 10^6 W · cm⁻². Энергия фотонов равна 2.34 eV (вторая гармоника), что меньше ширины запрещенной зоны $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Таким образом, возбуждение производится непосредственно в первую полосу поглощения $3d$ -переходов иона Mn^{2+} (переход ${}^6A_1–{}^4T_1$), и зонные электронные состояния кристалла в однофотонном процессе не затрагиваются. Применялись диафрагмы, отсекавшие периферийную область лазерного пятна на образце, так что ВЛ регистрировалась только от области однородного возбуждения. В наших экспериментах это существенно, так как при сильном возбуждении ВЛ насыщается и вклад от слабо возбужденных участков может быть значительным. Кинетика ВЛ регистрировалась в отдельных точках контура ее полосы при температурах 4 и 77 К.

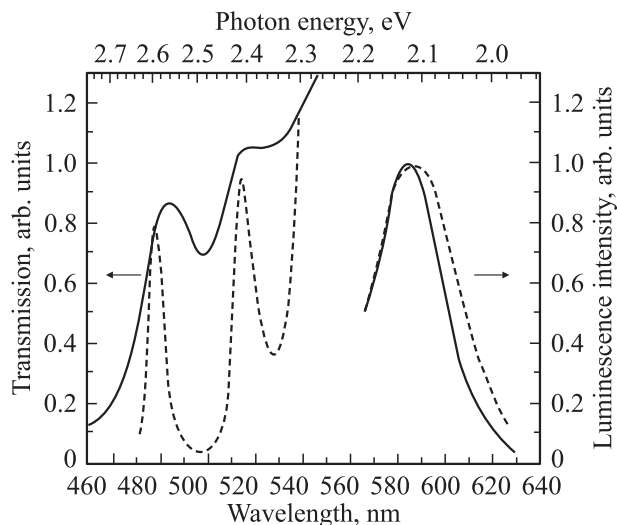


Рис. 1. Спектры пропускания и люминесценции $\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Se}$ (сплошные линии) и $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Se}$ (штриховые линии) в области внутрицентровых переходов Mn^{2+} , $T = 77$ К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

С ростом концентрации марганца стоков сдвиг в спектрах внутрицентрового поглощения растет: максимум ВП смещается в сторону высоких энергий, а максимум ВЛ — в сторону низких (рис. 1), что свидетельствует об усилении электрон-фононного взаимодействия. Другой причиной энергетических сдвигов внутрицентровых переходов может быть изменение кристаллического поля, действующего на ион Mn^{2+} при замещении цинка марганцем, однако в этом случае полосы ВП и ВЛ смещаются в одну сторону в соответствии с изменением энергии бесфононного перехода.

При 4 К кинетические кривые для различных значений I_e мало отличаются друг от друга (рис. 2, *a*), но интенсивность ВЛ с ростом I_e насыщается. Можно сделать вывод, что насыщение обусловлено быстрым нелинейным процессом, который не регистрируется пря-

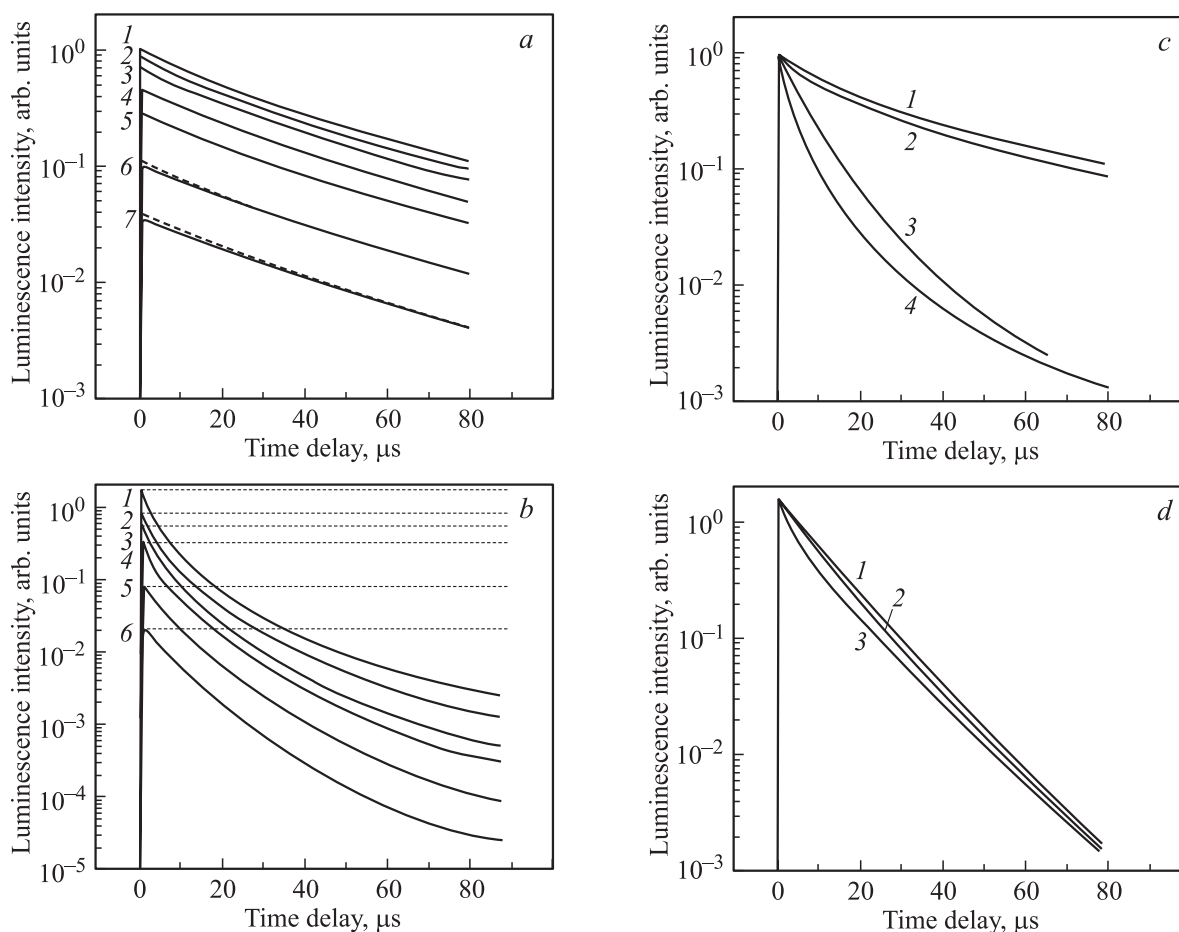


Рис. 2. Кинетика затухания внутрицентровой люминесценции Mn^{2+} в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (на частях *c* и *d* интенсивность люминесценции нормирована при нулевой задержке). *a* — $x = 0.07$, $T = 4$ К. Уровни возбуждения I_e составляют I_0 (1), $0.65I_0$ (2), $0.43I_0$ (3), $0.15I_0$ (4), $0.06I_0$ (5), $0.02I_0$ (6), $0.002I_0$ (7). $I_0 = 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Штриховые линии — расчет по кинетическому уравнению (2). *b* — $x = 0.07$, $T = 77$ К. I_e составляет I_0 (1), $0.28I_0$ (2), $0.15I_0$ (3), $0.06I_0$ (4), $0.02I_0$ (5), $0.002I_0$ (6). $I_0 = 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Штриховые линии — рассчитанные значения I_l в момент окончания возбуждающего импульса. *c* — затухание в максимуме полосы излучения для $x = 0.02$ (1, 2) и 0.07 (3, 4) при $I_e = 10^4$ (1, 3) и $2 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2, 4), $T = 77$ К. *d* — затухание для $x = 0.07$ в точках контура полосы излучения с энергиями 2.01 (1), 2.10 (2) и 2.18 (3) eV при $I_e = 2 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T = 4$ К.

мо в наших экспериментальных условиях. Таким процессом, скорее всего, является двухступенчатое возбуждение иона Mn^{2+} , которому способствует большое время жизни иона в нижнем возбужденном состоянии 4T_1 . Эффективность двухступенчатого возбуждения 3d-оболочки ионов Mn^{2+} в матрицах типа II-VI подтверждается тем, что при непрерывном возбуждении кристаллов $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ гелий-неоновым лазером с энергией квантов 1.96 eV наблюдается вся полоса ВЛ с максимумом 2.0 eV [20]. Двухступенчатое возбуждение марганца возможно как через уровни Mn^{2+} , так и через примесные уровни иного происхождения, лежащие значительно ниже порога внутрицентрового поглощения. Возможно и двухфотонное возбуждение 3d-оболочки, при оценке вклада которого следует учесть, что однофотонный переход в ионе Mn^{2+} $^4T_1-^6A_1$ запрещен в дипольном приближении, поскольку он является интеркомбинационным. Этот запрет частично снимается благодаря нечетной компоненте кристаллического поля и взаимодействию 3d-электронов с фононами. Процессы с участием двух фотонов, зависящие от I_e^2 , приводят к насыщению I_l , поскольку энергия по крайней мере одного фотона, переводящего электрон с нижнего возбужденного уровня 4T_1 в более высокое состояние иона Mn^{2+} или в зону проводимости $Zn_{1-x}Mn_xSe$, диссипирует безызлучательно. Такие процессы существуют только во время воздействия на ионы Mn^{2+} лазерного импульса. Идентичность кинетических кривых ВЛ при 4 К для различных I_e приводит к тому, что форма кривой насыщения ВЛ не зависит от временного интервала t_0 между возбуждающим импульсом и моментом измерения интенсивности ВЛ (рис. 3).

При 77 К кинетика затухания ВЛ сильно зависит от уровня возбуждения для времен $t_0 < 15$ мкс (рис. 2, b). По этой причине форма кривой насыщения ВЛ меняется в зависимости от времени задержки t_0 (рис. 3). Как уже указывалось выше, при низких температурах в течение действия лазерного импульса существенны процессы с участием двух фотонов. Эти процессы не влияют на форму кинетической кривой, которая измерена с временным разрешением, не превышающим длительность лазерного импульса. Если концентрация активатора достаточна, то повышение температуры инициирует миграцию внутреннего возбуждения. В этом случае становится важным медленный нелинейный процесс, существенно связанный с миграцией, — кооперативный эффект (КЭ) [21], роль которого растет с увеличением I_e и пропорциональна квадрату числа возбужденных ионов марганца. КЭ (up-conversion) экспериментально проявляется в зависимости формы кинетических кривых ВЛ $I_l(t)$ от уровня возбуждения I_e . По мере роста I_e КЭ усиливается, и время затухания ВЛ на начальном участке кинетической кривой уменьшается.

Сравнение кинетических кривых в центре полосы ВЛ для больших и малых значений I_e при 77 К свидетельствует о том, что для $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с $x = 0.07$ влияние уровня возбуждения I_e велико, в то время как для $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с $x = 0.02$ оно уже незначитель-

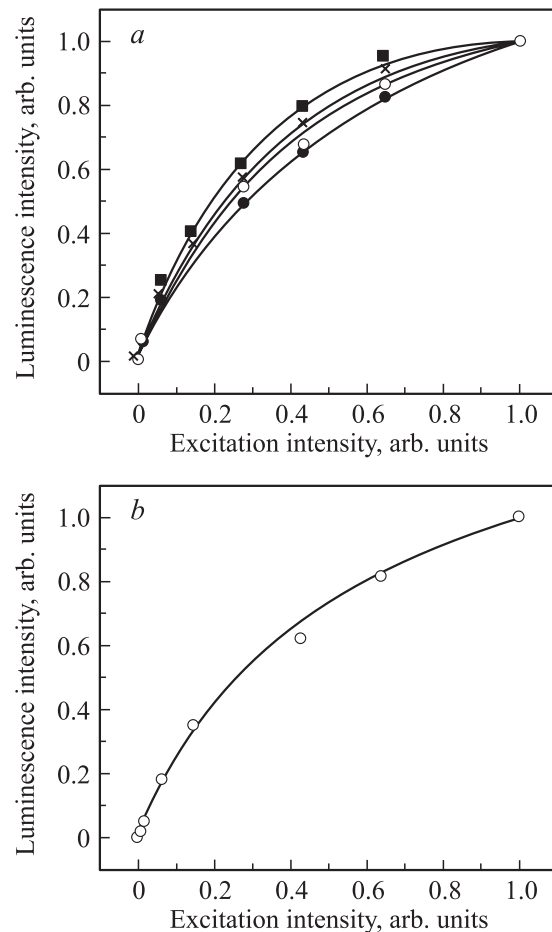


Рис. 3. Зависимость интенсивности I_l в максимуме полосы внутрицентральной люминесценции Mn^{2+} в $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Se$ от уровня импульсного возбуждения I_e с энергией квантов 2.35 eV. Значения I_l нормированы при $I_e = 1$, соответствующем уровню возбуждения $10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. *a* — $T = 77$ К; времена задержки регистрации t_0 составляют 0 (точки), 10 (кресты) и 35 (квадраты) μs ; кривая, отмеченная светлыми кружками, соответствует интегральному по времени значению I_l . *b* — $T = 4$ К; зависимости одинаковы для всех значений t_0 .

но (рис. 2, c). На этом основании можно сделать вывод, что концентрация марганца около 2% близка к концентрационному порогу миграции внутрицентрального возбуждения при 77 К для матрицы ZnSe. Существенное изменение кинетики по контуру полосы ВЛ при $T = 77$ К (рис. 2, d) также указывает на значительную роль миграции внутрицентрального возбуждения для $x = 0.07$.

В некоторых точках кристалла с $x = 0.07$ наблюдалось увеличение времени затухания ВЛ на хвостах кинетических кривых для 77 К при росте I_e . Это можно объяснить перезарядкой значительного числа центров, ответственных за безызлучательную рекомбинацию внутрицентрального возбуждения ионов Mn^{2+} (такими центрами могут быть собственные дефекты и ионы группы железа, отличные от марганца). Если эти центры в новом зарядовом состоянии перестают выполнять роль тушителей ВЛ и находятся в этом состоянии достаточно

долго, то время затухания ВЛ увеличивается в области больших значений t_0 , где КЭ уже несуществен.

Зная коэффициент внутрицентрового поглощения на частоте накачки, параметры лазерного импульса и время жизни иона Mn^{2+} в возбужденном состоянии 4T_1 , можно оценить относительную концентрацию ионов, находящихся в возбужденном состоянии в момент окончания лазерного импульса. Наша оценка основывалась на том, что 1) время жизни иона марганца в состоянии 4T_1 по отношению к излучательному переходу в основное состояние и к переносу излучения на другой возбужденный ион велико по сравнению с длительностью лазерного импульса, 2) каждый поглощенный фотон возбуждает ион Mn^{2+} в состояние 4T_1 . В этом случае концентрация возбужденных ионов при сильном возбуждении составляет несколько процентов, так что влияние насыщения на зависимость кинетики ВЛ от I_e невелико. Отметим, что учет двухфотонных и двухступенчатых процессов уменьшает рассчитанное значение концентрации возбужденных ионов.

Свойства ВЛ можно описать следующим образом. Вследствие неоднородного уширения ионы марганца, находящиеся в различном катионном окружении (одиночный ион, ион в малом марганцевом кластере, ион в середине и на границе большого кластера и т.д.), имеют разные энергии возбужденного состояния и разные скорости излучательной рекомбинации w . Всего существует k типов ионов Mn^{2+} . Спад интенсивности ВЛ после окончания лазерного импульса описывается при 4К суммой экспонент, являющихся решением системы линейных дифференциальных уравнений вида.

$$\{\dot{n}_k = -w_k n_k\}_k,$$

где n_k и w_k — заселенность и скорость излучательной рекомбинации для нижнего возбужденного состояния 4T_1 ионов Mn^{2+} типа k . Для учета процессов, происходящих во время действия возбуждающего импульса, в кинетическое уравнение следует ввести генерационный член G . Нелинейный процесс, отвечающий за насыщение люминесценции, при 4К отличен от нуля только во время действия лазерного импульса и может быть учтен в генерационном члене G . Тогда система уравнений примет вид

$$\{\dot{n}_k = -w_k n_k + G(t, I_{las})\}_k. \quad (1)$$

Напишем генерационный член в виде $G(t, I_{las}) = F(I_e)I_{las}(t)$, где $I_e = \int_0^\tau I_{las}(t)dt$ (τ — длительность лазерного импульса), I_{las} — мгновенное значение интенсивности лазерного возбуждения. Экспериментальные кривые насыщения ВЛ хорошо описываются, если считать, что существуют два влияющих друг на друга канала излучательной рекомбинации внутрицентрового возбуждения, относительный вклад которых зависит от значения I_e . Эти каналы соответствуют однофотонному и двухступенчатому (двухфотонному) возбуждению ВЛ. Такую ситуацию можно представить соотношением $aI + bI^2 = I_e$, где I — величина, пропорциональная интенсивности ВЛ. В этом

случае

$$F(I_e) = (a/2b)[-1 + (1 + I_e 4b/a^2)^{1/2}], \quad (2)$$

т.е. генерационный член сложным образом зависит от уровня возбуждения, и эта зависимость будет определять насыщение ВЛ. Численная обработка экспериментальных данных показывает, что при 4К в (1) достаточно учесть два типа ионов Mn^{2+} ($k = 1, 2$) с соотношением скоростей излучательной рекомбинации $w_1/w_2 = 3$.

Для описания кинетики ВЛ при высоких температурах ($T = 77$ К) в кинетическое уравнение (1) следует добавить нелинейный член, ответственный за КЭ. В этом случае уравнение примет вид

$$\{\dot{n}_k = -w_k n_k - q_k n_k^2 + G(t, I_{las})\}_k \quad (k = 1, 2),$$

где генерационный член имеет тот же вид, что и в (1). Поскольку КЭ эффективен только при миграции внутрицентрового возбуждения, коэффициент q_k должен иметь величину для той доли ионов Mn^{2+} , которая входит в состав больших кластеров.

Список литературы

- [1] H.-E. Gumlich. J. Lumin. **23**, 73 (1981).
- [2] D. Boulanger, R. Parrot, U.W. Pohl, B. Litzenburger, H.-E. Gumlich. Phys. Stat. Sol. **B213**, 79 (1999).
- [3] E. Muller, W. Gebhardt, V. Gerhardt. Phys. Stat. Sol. **B113**, 209 (1982).
- [4] В.Ф. Агеян, Ю.В. Рудь, Р. Швабе. ФТТ **29**, 1685 (1987).
- [5] Gregus, J. Watanabe, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Japan **66**, 1810 (1997).
- [6] L.D. Park, S. Yamamoto, J. Watanabe, K. Takamura, J. Nakahara. J. Phys. Soc. Japan **66**, 3289 (1997).
- [7] В.Ф. Агеян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов. ФТТ **41**, 49 (1999).
- [8] S. Yamamoto, K. Takamura, J. Nakahara. Phys. Stat. Sol. **B211**, 111 (1999).
- [9] V.F. Aguekian, N.N. Vasil'ev, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov. J. Crystal Growth **214/215**, 391 (2000).
- [10] В.Ф. Агеян, Н.Н. Васильев, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. ФТТ **43**, 1562 (2001).
- [11] J. Zhou, Y. Zhou, S. Buddhudu, S.L. Ng, Y.L. Lam, H. Kam. Appl. Phys. Lett. **76**, 3513 (2000).
- [12] R.N. Bhargava. J. Crystal Growth **214/215**, 926 (2000).
- [13] R.N. Bhargava, V. Chhabra, T. Som, A. Ekimov, N. Taskar. Phys. Stat. Sol. **B229**, 897 (2002).
- [14] A.A. Bol, A. Meijerink. J. Lumin. **87/89**, 315 (2000).
- [15] S.-M. Liu, F.-Q. Liu, H.-Q. Guo, Z.-H. Zhang, Z.-G. Wang. Solid State Commun. **115**, 615 (2000).
- [16] W. Park, T.C. Jones, S. Schon, W. Tong, M. Chaichimansur, B.K. Wagner, C.J. Summers. J. Crystal Growth **184/185**, 1123 (1998).
- [17] J. Nakahara, K. Takamura, S. Yamamoto, Phys. Stat. Sol. **B211**, 223 (1999).
- [18] Wei Chen, R. Sammynaiken, Yining Huang. J. Appl. Phys. **88**, 5188 (2000).
- [19] A.D. Dinsmore, D.S. Hsu, S.B. Qadri, J.O. Cross, T.A. Kennedy, H.F. Gray, B.R. Ratna. J. Appl. Phys. **88**, 4985 (2000).
- [20] В.Ф. Агеян, Фан Зунг. ФТТ **27**, 1216 (1985).
- [21] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. Оптика и спектроскопия **37**, 262 (1973).