

УДК 535.37

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ A_2B_6

В. Ф. Агекян, Ю. В. Рудь, Р. Швабе

Изучены спектрально-кинетические свойства полосы излучения в твердых растворах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.4 < x < 0.7$) и $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($0.05 < x < 0.10$). Установлено, что в $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$ и $Cd_{0.3}Mn_{0.7}Te$ время послесвечения τ в полосе Mn сильно уменьшается при охлаждении от 2 до 77 К. В первом случае уменьшение τ определяется температурным изменением относительного положения дна зоны проводимости и полосы поглощения Mn, во втором — температурным усилением миграции возбуждения по ионам Mn при их высокой концентрации. Исследована концентрационная зависимость изменения τ в полосе излучения флукуационных экситонов, для CdS_xSe_{1-x} установлено, что при $x \leq 0.3$ и $T=2$ К значение τ практически не меняется в пределах контура основной полосы излучения твердого раствора.

Смешанные кристаллы A_2B_6 с катионным замещением Cd и Zn элементами группы железа обладают наряду с общими свойствами твердых растворов некоторыми специфическими особенностями. В этих кристаллах наблюдаются гигантские магнитооптические эффекты [1, 2], люминесценция, связанная с недостроенными $3d$ -оболочками магнитных ионов, существует корреляция между композиционными и магнитными флукуациями. В $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $0.15 < x < 0.35$ подавляется обычное примесное излучение, и в спектре доминирует одна полоса «флукуационных» экситонов (ФЭ), взаимодействующих с неоднородностями химического состава [3]. Если $x > 0.35$, то энергия экситона $E_s(x)$ оказывается выше порога возбуждения ионов Mn $E_{ii}=2.15$ эВ [4], и в люминесценции $Cd_{1-x}Mn_xTe$ разгорается полоса с максимумом около 2.0 эВ, связанная с уровнями $3d$ -оболочки Mn (рис. 1),¹ форма которой мало зависит от концентрации при $x \geq 0.4$ и температуры. В интервале $0.4 < x < 0.7$ экситонное излучение быстро ослабляется с ростом x вследствие того, что $E_s(x)$ оказывается в области сильных полос поглощения иона Mn и возбуждение легко передается от зонных состояний к этим ионам. В настоящей работе исследована кинетика люминесценции в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.4 < x < 0.7$) и $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ($0.05 < x < 0.1$), выращенных по методу Бриджмена, для выяснения концентрационной и температурной зависимостей релаксации возбуждения.

Кинетика люминесценции полосы 2.0 эВ в $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Послесвечение полосы 2.0 эВ исследовано лишь для $x=0.5$ [5], наши измерения затухания люминесценции, возбужденной слабыми импульсами N_2 -лазера и второй гармоникой ИАГ: Nd^{3+} -лазера (длительность импульсов 10^{-8} с) и значительно более длинными импульсами аргонового лазера, дали следующие результаты для диапазона концентраций $0.4 < x < 0.7$.

$T=2$ К. Времена затухания $\tau(x)$ полосы 2.0 эВ для всех значений x близки по величине: в максимуме полосы $\tau(0.4)=22$ мкс, $\tau(0.7)=20$ мкс.

¹ Обычно полосу 2.0 эВ относят к переходу $T_1^1 \rightarrow A_1^1$ в Mn^{2+} , но ее насыщение при низком уровне возбуждения ставит такую интерпретацию под сомнение [5]. Для дальнейшего важно, что верхним уровнем излучательного перехода является возбужденное состояние марганца.

Величина τ зависит от энергии E в контуре полосы, причем эта зависимость усиливается с ростом x (рис. 2) и отражает концентрационное усиление миграции возбуждения по ионам Mn с постепенным понижением энергии, т. е. в полосе 2.0 эВ велик вклад неоднородного уширения. Затухание коротковолнового крыла полосы с самого начала отклоняется

от экспоненциального закона вследствие того, что передача возбуждения на ближайшие энергетически выгодные состояния в этом интервале энергий может произойти быстрее, чем излучится фотон. Миграция возбуждения на более

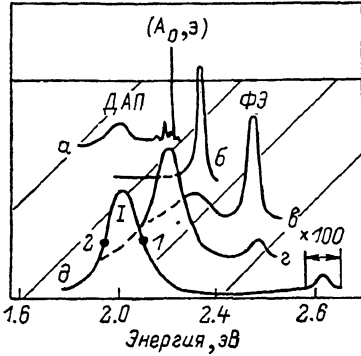


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $T=2$ К.

x : $\alpha - 0$, $\beta - 0.15$, $\gamma - 0.4$, $\delta - 0.5$, $\epsilon - 0.7$. ДАП — полоса излучения донорно-акцепторных пар; $A_0, э$ — экситон, связанный на нейтральном акцепторе; ФЭ — излучение флукутационных экситонов; I — полоса излучения Mn 2.0 эВ.

глубокие уровни с рождением фононов проявляется также в значительном увеличении временного интервала между максимумами интенсивности короткого возбуждающего импульса и импульса люминесценции по мере изменения τ по контуру полосы 2.0 эВ в сторону меньших энергий.

$T=77$ К. При высоких температурах послесвечение в точках I и 2 контура полосы, соответствующих половине максимальной интенсивности

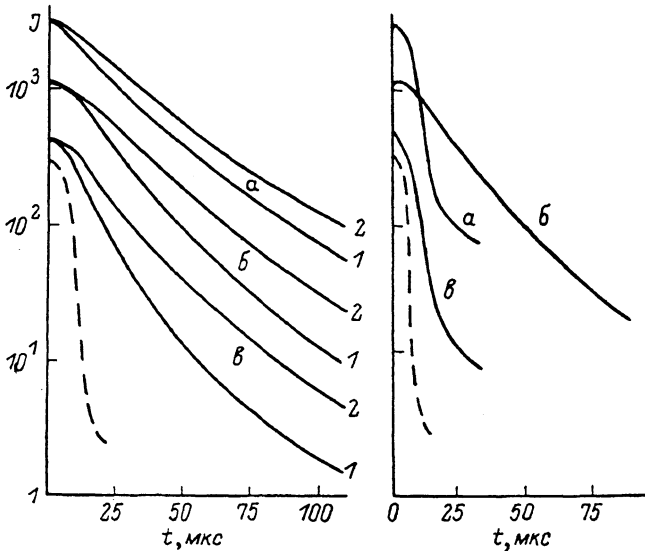


Рис. 2. Затухание люминесценции в $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

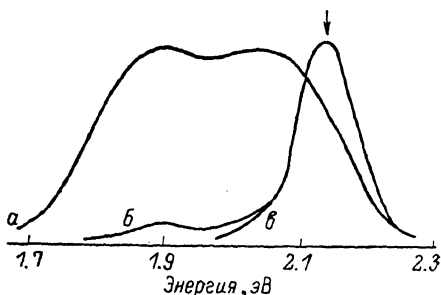
Слева — при $T=2$ К для точек I и 2 контура полосы 2.0 эВ (рис. 1), справа — при $T=77$ К в максимуме полосы 2.0 эВ. $x - 0.4$ (а), 0.5 (б), 0.7 (в), кривые затухания для $x=0.5$ и 0.6 практически совпадают. Пунктир — задний фронт импульса аргонового лазера ($h\nu=2.41$ эВ). Кривые затухания смещены по оси J.

(рис. 1), одинаково. Это свидетельствует, что зависимость $\tau(E)$ при более низких температурах действительно определяется миграцией возбуждения, а не локальным положением иона Mn. При нагревании от 2 до 77 К время затухания полосы 2.0 эВ меняется мало для $x=0.5$ и 0.6, тогда как для $x=0.4$ и 0.7 τ резко уменьшается (рис. 2). Причины температурного уменьшения τ в случаях $x=0.4$ и $x=0.7$, естественно, должны быть различны.

В $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ положительная величина $\Delta E = E_g - E_n$ близка к $k_B T$ при 77 К, кроме того, ΔE уменьшается с ростом T вследствие различного температурного изменения энергий экситона и порога возбуждения ионов Mn. Это облегчает при высоких температурах передачу возбуждения от ионов Mn к зонным состояниям.

Рис. 3. Нормированные спектры излучения $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Se}$ в примесной области при $T=2$ К, стрелкой отмечена полоса излучения Mn.

Энергия квантов возбуждения $h\nu_B$, эВ: а — 2.81, б — 2.60, в — 2.41. Спектр излучения ZnSe при $h\nu_B = 2.60$ эВ по форме совпадает с кривой а, при $h\nu_B = 2.41$ эВ люминесценция ZnSe не наблюдается.



Интервал $0.6 < x < 0.7$ для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ может быть критическим с точки зрения перехода от прыжкового к квазизонному переносу возбуждения по ионам Mn, в частности, в этом интервале концентраций взаимодействие ионов Mn возрастает до такой степени, что решетка $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ становится магнитоупорядоченной [7]. В этом случае при малых T ($k_B T$ меньше среднего разброса энергий соседних ионов Mn) по-прежнему эффективна релаксация на уровни локализованных состояний, но при боль-

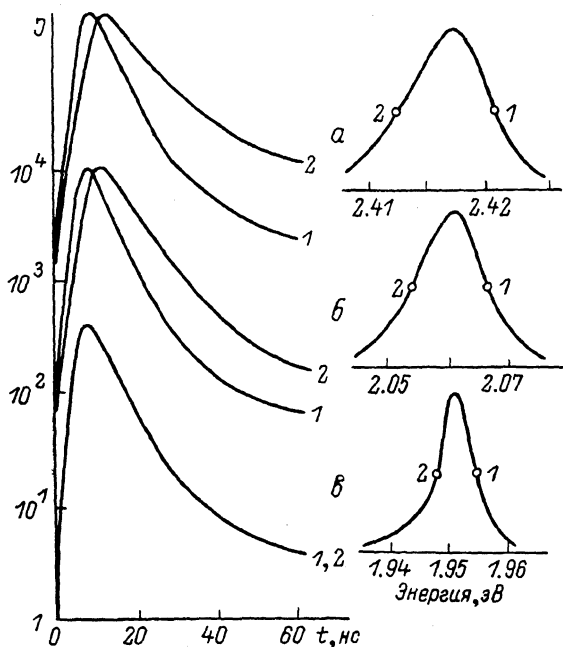


Рис. 4. Кинетика люминесценции в контуре полосы ФЭ в $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ при $T=2$ К, возбужденной импульсами N_2 -лазера для $x=0.9$ (а), 0.45 (б) и 0.3 (в).

Справа — контур полосы с указанием соответствующих точек. Кинетические кривые смещены по оси J.

ших T фононы «поддерживают» возбуждение в делокализованном состоянии, для которого характерна высокая подвижность, приводящая к передаче возбуждения безызлучательным центрам. Температурное ослабление полосы 2.0 эВ в интервале 2–77 К для $x=0.4$ и 0.7 оказалось значительно более сильным, чем для $x=0.5$ и 0.6.

Люминесценция $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, связанная с Mn. В отличие от $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ условие $E_g > E_n$ выполняется и для ма-

лых x (в ZnSe $E_g=2.8$ эВ, $E_{II}=2.25$ эВ при $T=2$ К), т. е. можно исследовать полосу излучения системы сильно разбавленных ионов Mn. Если энергия возбуждения $h\nu_B$ близка к E_g , то при малых x трудно выделить полосу Mn на фоне обычной примесной люминесценции (переходы примесь—зона и донорно-акцепторные). Однако когда $h\nu_B$ существенно меньше E_g , но больше E_{II} , в спектре люминесценции селективно возбуждается полоса с максимумом 2.13 эВ, относящаяся к Mn (рис. 3).

При 77 К длительности послесвечения τ полос Mn в $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Se}$ и $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ близки и не меняются по контуру полос, но при охлаждении кристаллов до 2 К τ в $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Se}$ возрастает намного сильнее. При 2 К $\tau(E)$ в $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Se}$ слабо растет в сторону меньших энергий, при импульсном возбуждении полное разгорание полосы 2.13 эВ отстает от максимума возбуждающего импульса на 30 нс. Большое значение τ при низких температурах должно быть характерно для твердых растворов, содержащих Mn в концентрациях, исключающих миграцию возбуждения с участием фононов.

Кинетика экситонного излучения в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Применение селективного возбуждения

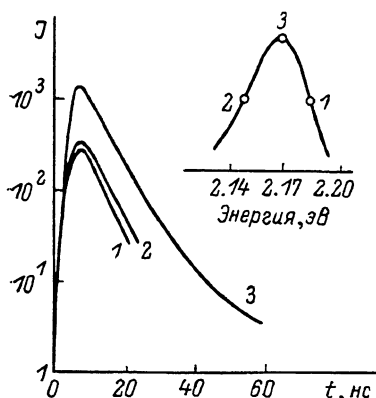


Рис. 5. Кинетика люминесценции в трех точках полосы ФЭ в $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ (см. контур полосы вверх справа), возбужденной импульсами N_2 -лазера с $h\nu_B=3.68$ эВ, $T=2$ К.

в контур полосы ФЭ, которая наблюдается при межзонном возбуждении, и сравнение спектров люминесценции и отражения позволили установить квазисвободный характер ФЭ при $T \geq 27$ К и их существенную локализацию при $T=4$ К [8]. Это подтверждается измерением кинетики люминесценции ФЭ — при 77 К время послесвечения менее 10^{-9} с, но при 2 К оно увеличивается более, чем на порядок.

Остановимся на изменении τ по контуру полосы ФЭ в твердых растворах A_2B_6 при 2 К. Для $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ было установлено, что τ в полосе ФЭ увеличивается в сторону меньших энергий [8], и это может быть связано с двумя причинами: 1) возрастанием τ по мере роста энергии связи ФЭ согласно модели Рашбы [9]; 2) возрастанием τ вследствие того, что для глубоких флуктуаций уменьшается вероятность перехода на еще более низкий энергетический уровень. В последнем случае на кинетику излучения влияет баланс притока экситонов с более высоких уровней и их оттока на более низкие. Свидетельством существования второго механизма является, видимо, усиление неэкспоненциальности затухания по мере уменьшения энергии по контуру полосы излучения ФЭ (рис. 4). Такое изменение послесвечения по контуру полосы характерно для систем с неоднородным уширением, где важна миграция возбуждения с постепенным понижением энергии. Эта миграция должна ослабляться с ростом относительной концентрации узкозонной компоненты (имеются в виду концентрации более 50 %), поэтому существенным является влияние x на $\tau(E)$. В $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ τ не зависит от энергии кванта излучения в полосе ФЭ при $x=0.4$ (рис. 5), т. е. при 60 % — содержание узкозонной компоненты (при $x \geq 0.5$ измерения кинетики затруднены малой интенсивностью излучения ФЭ). К аналогичному результату приводит исследование $\tau(E)$ в твердом растворе с анионным замещением $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: при $T=2$ К и $x=0.4 \div 0.9$ τ существенно зависит от E , но при $x \leq 0.3$ τ одинаково по контуру полосы ФЭ. Подчеркнем следующее свойство люминесценции ФЭ, установленное по спектрам ряда образцов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ с различными

значениями x : при изменении x от 0.9 до 0.4 послесвечение τ_1 на полувысоте коротковолнового крыла бесфононной полосы ФЭ практически не меняется, тогда как на полувысоте длинноволнового крыла τ_2 существенно уменьшается с уменьшением x . Как следует из рис. 4, в, концентрационная граница, при которой подавляется миграция ФЭ, соответствует в $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ значению $x=0.3$ ($\tau_1=\tau_2$). Наблюдаемую при $x=0.3$ полосу люминесценции все еще следует интерпретировать как излучение ФЭ, поскольку энергетическое расстояние от структуры экситонного отражения до максимума этой полосы в $\text{CdS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ все еще превышает соответствующую энергию для самой интенсивной линии излучения экситона, связанного на точечном дефекте в CdS и CdSe . Замедление миграции сопровождается изменением полуширины полосы ФЭ — на рис. 4 видно, что в интервале x от 0.9 до 0.4 она меняется слабо, но в узком интервале $0.4 < x < 0.3$ происходит значительное сужение полосы ФЭ твердого раствора $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Комаров А. В., Рябченко С. М., Терлецкий О. В. и др. ЖЭТФ, 1977, т. 73, № 2 (8), с. 608—618.
- [2] Gaj J. A., Galazka R. R., Nawrocki M. Sol. St. Commun., 1978, vol. 25, N 3, p. 193—195.
- [3] Агекян В. Ф., Фан Зунг. ФТП, 1984, т. 18, № 10, с. 1859—1861.
- [4] Moriwaki M. M., Tao R. Y., Galazka R. R., Backer W. M. Physica, 1983, vol. 117B+118B, p. 467—469.
- [5] Агекян В. Ф., Фан Зунг. ФТТ, 1985, т. 27, № 4, с. 1216—1219.
- [6] Muller E., Gebhardt W., Gerhardt V. Phys. St. Sol. (b), 1982, vol. 113, N 1, p. 209—218.
- [7] Galazka R. R., Nagata S., Keesom P. H. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, N 7, p. 3344—3355.
- [8] Agekyan V., Bindemann R., Schwabe R. et al. Phys. St. Sol. (b), 1983, vol. 116, N 1, p. K43—46.
- [9] Рашба Э. И. ФТП, 1974, т. 8, № 7, с. 1241—1256.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
НИИФ

Ленинград
Лейпцигский университет им. К. Маркса
Лейпциг

Поступило в Редакцию
1 июля 1986 г.
В окончательной редакции
2 декабря 1986 г.