

半磁半导体 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 中的能量传递*

王敬伯

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

Hoffmann H Gumlich H -E

(Institut für Festkörperphysik der TU Berlin, Germany)

摘 要

本文测量了 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 在不同 Mn 浓度 ($0.001 < x < 0.5$) 下的发射谱和衰减曲线, 并且用 Yokota 和 Tanimoto 模型进行了分析.

在对 1T_1 衰减曲线进行拟合时发现衰减曲线是两种不同弛豫过程之和:

(1) 孤立的 Mn^{2+} 离子的 1T_1 衰减, 它确定衰减曲线的尾部, 有较长的衰减寿命;

(2) Mn^{2+} 离子聚集体 (例如 Mn^{2+} 离子对) 的 1T_1 衰减, 这种衰减比单个 Mn^{2+} 离子的衰减更快.

我们深入分析了在 $x=0.062$, $T=80K$ 时的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 的发射谱及其衰减曲线, 得到两个衰减寿命: $\tau_1=70\mu s$, $\tau_2 \geq 1000\mu s$, 这表明在高 Mn 浓度时存在着两个弛豫过程: 一个是较快的, 另一个则是较慢的, 根据 Goede 等人的实验结果可以断定较慢的过程来自孤立的 Mn^{2+} 离子, 那么便可以判知较快的过程是来源于 Mn^{2+} 离子对.

正是高 Mn 浓度下的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 中存在着 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 离子对, 在其间有能量迁移以及它和能量受主之间的能量传递造成了该体系中的 IR 发射.

关键词 半磁半导体, 能量传递, 红外发射

1 引 言

继 III-V 族化合物半导体 (例如: GaAs) 在电子学和光电子学中得到广泛应用之后^[1], 现在 II-IV 族化合物半导体也倍受青睐, 其中人们最感兴趣的材料就是所谓半磁半导体 (SMSC) 或稀磁体系 (DMS)^[2], 这类 II-IV 族化合物中含有大量的磁离子, 如在 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 或 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 中的锰离子或铁离子, 其特点是具有可变的带隙, 并且有附加的磁效应 (例如: 巨法拉第旋转), 利用这类材料可望制成奇异的磁控光电子器件. 半磁半导体中这些新效应归因于锰的 3d 电子态和抗磁基质晶体的阴离子 p 态之间的相互作用. 由于 Mn^{2+} 离子和晶体中的施主或受主之间相互作用以及 Mn 的 d 态之间的跃迁而产生发光^[3].

在这类材料中, $Zn_{1-x}Mn_xS$ 是很重要的, 关于它的发光很多问题业已得到解决. 低锰掺杂的 ZnS 中峰值位置在 17000cm^{-1} 处橙色发射带已研究得很清楚, 它是 Mn^{2+} 离子

* 中国科学院长春物理所激发态物理开放研究实验室资助课题

1994 年 4 月 15 日收到

3d 壳层内 ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ 跃迁所产生的^[4].

但是, 当在 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 中 Mn 含量增高时 ($x \geq 0.01$), 会出现一个附加的红外发射带, 这个发射带在单晶和蒸发膜中都存在, 对于这个红外发射的起源目前仍然没有得到很圆满的解释^[5,9]. 本文从研究 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 在高 Mn 浓度下的能量传递过程入手, 进而探索附加发射的机制.

2 实 验

发光测量我们是采用常规的测量方法进行的, 所不同的是我们用 C102 染料激光做为激发源, 其激发波长接近 460nm.

发光衰减测量是采用如图 1 所示的实验装置进行的, 激发光经过聚焦后激发样品, 光电倍增管将发射光信号转变成电信号, 经过前置放大、鉴别器输出到多道分析器后输送到计算机处理, 最后便可得到衰减曲线.

所用的系列实验样品取自柏林工业大学固体物理研究所.

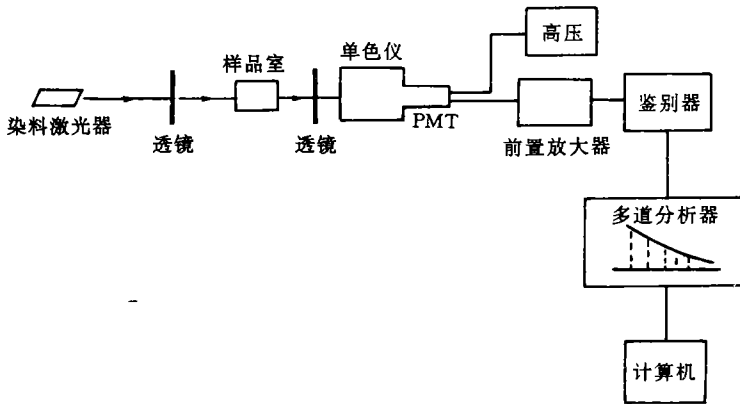


图 1 测量发光衰减时间的实验装置

Fig. 1 Apparatus for measuring luminescence decay times.

3 结果和讨论

温度对 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 的发光特性有很大的影响, Mn^{2+} 离子的 ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ 的发射随温度增加而减小. 但是附加的发射带却只出现在 $T \geq 30K$ 的温度下, 见图 2. 这种行为归因于从规则的 Mn^{2+} 离子到不同的发光中心和无辐射中心之间的能量传递过程.

由于这种能量传递, 造成了 Mn^{2+} 离子 ${}^4T_1(G)$ 态衰减不是单指数的, 见图 3. 我们用 Yokota 和 Tanimoto 模型^[10] 讨论了 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 中 Mn^{2+} 离子 ${}^4T_1(G)$ 态的衰减, 其 Mn^{2+} 离子的浓度分别为: $x=0.06, 0.07, 0.24$ 和 0.41 . 在这种近似下, 无序系统中能量传递基于能量施主和能量受主之间的偶极-偶极耦合. 能量施主之间的能量迁移(见图 4), 则可以用简单的扩散方程来描述. 能量施主的总弛豫, 亦即衰减曲线由方程(1)给出:

$$I(t) = I_0 \cdot \left\{ -\frac{t}{\tau} - \sqrt{\pi} \frac{c_a}{c_0} \sqrt{\frac{t}{\tau}} \left[\frac{1 + 10.87 \frac{D}{D_0} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2/3} + 15.5 \left(\frac{D}{D_0}\right)^2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{4/3}}{1 + 8.743 \frac{D}{D_0} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2/3}} \right]^{3/4} \right\} \quad (1)$$

其中:

τ : 施主态的寿命

C_a : 受主浓度 N^a/V

C_0 : $[(4\pi/3)R_0^3]^{-1}$

D_0 : R_0^2/T

R_0 : 归一化的能量传递强度

拟合参数之一, 即扩散常数 D 能够从理论上处理, Trlifaj^[11] 已经推导出: 能量扩散系数 D 比例于 Mn 离子浓度的 4/3 次方, 见方程(2):

$$D \propto C_{Mn}^{4/3} \quad (2)$$

和 Goede 等人的结果^[12] 不一样, 其结果是衰减寿命较长的单一过程 ($\tau \approx 1800\mu s$), 而我们的结果则必须把衰减曲线看成一些弛豫过程之和, 即:

a. 孤立的 Mn^{2+} 离子 ${}^4T_1(G)$ 衰减确定曲线的尾部, 这些态的更长的衰减寿命.

b. Mn^{2+} 离子的聚集体 (即 Mn^{2+} 离子对, 三聚体等) 的 ${}^4T_1(G)$ 衰减, 它比单个 Mn 离子态衰减得更快.

只有这样才能很好地拟合. 对于所观察到的衰减曲线尾部进行了拟合, 结果表明发光来源于孤立的 Mn^{2+} 离子 (见图 3).

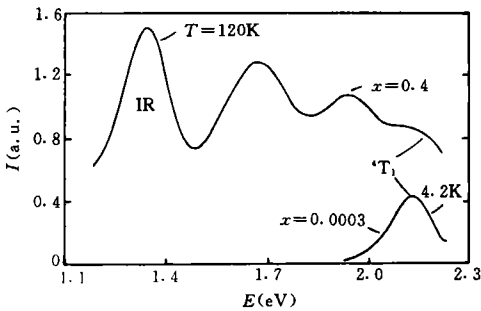


图 2 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 的发射谱

Fig. 2 Emission spectra of $Zn_{1-x}Mn_xS$.

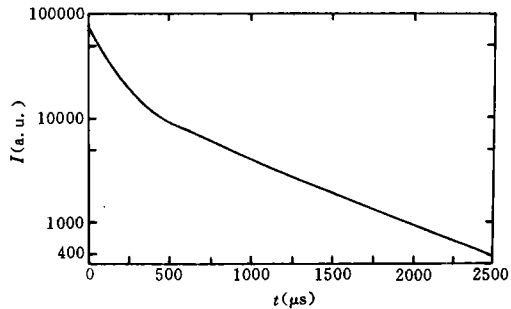


图 3 用 Yokota/Tanimoto 模型函数拟合 ${}^4T_1(G)$ 衰减

Fig. 3 ${}^4T_1(G)$ decay fitted by Yokota/Tanimoto model function.

实验结果和理论预言得知: 观察到的扩

散常数 D 一般地并不服从 Trlifaj 公式. 这是由于在高 Mn 浓度下占主导的能量迁移机制发生了变化所致. 在高 Mn 浓度情况下, 能量迁移不再是由电偶极-偶极相互作用产生的, 而是由于超交换相互作用造成的.

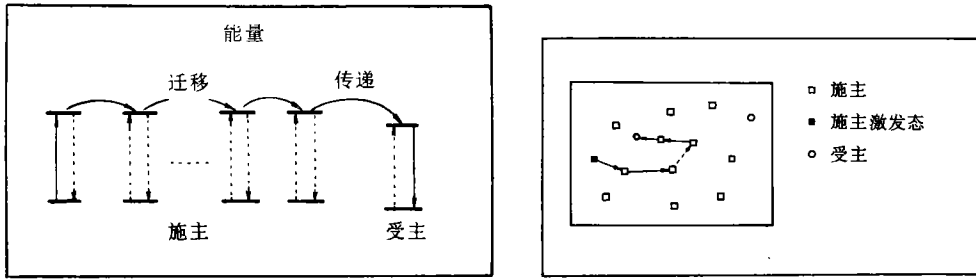


图 4 能量迁移

Fig. 4 Energy migration.

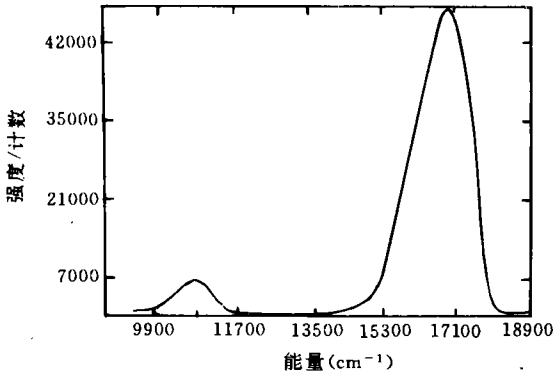


图 5 在 $x=0.062$, $T=80K$ 时 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 的发射谱 (激发 $480nm$, 发射 $17600cm^{-1}$, $1035cm^{-1}(IR)$)

Fig. 5 Emission spectra of $Zn_{1-x}Mn_xS$: $x=0.062$, $T=80K$.

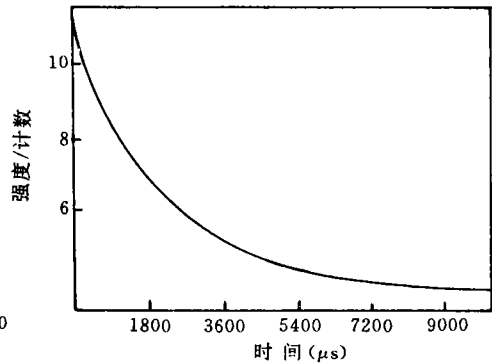


图 6 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 发射的衰减曲线

Fig. 6 Decay curve of emission of $Zn_{1-x}Mn_xS$.

用 Yokota-Tanimoto 模型对 x 值在

0.001 到 0.5 范围内的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 的 $T_1(G)$ 衰减实验资料进行了分析, 在这种近似下也

讨论了扩散常数 D 对 Mn 浓度的依赖关系. $Zn_{1-x}Mn_xS$ 在 $x=0.062$, $T=80K$ 时的发射谱出现 IR 峰 (见图 5). 图 6 给出了它的衰减曲线, 我们对施主态进行了拟合, 得到两个衰减时间: $\tau_1=70\mu s$, $\tau_2\geq 1000\mu s$, 这表明存在着两个弛豫过程: 一个较慢, 而另一个则较快. 根据 Goede 等人的结果, 这个较慢的过程是由孤立的 Mn^{2+} 离子产生的, 因而我们可以判定: 较快的衰减来自 Mn^{2+} 离子对. 这就表明: 在高 Mn 浓度下, $Zn_{1-x}Mn_xS$ 中存在着 Mn^{2+} 离子对, D. Drews^[13] 和 K. Zink^[14] 等人关于半磁半导体中 Mn^{2+} 的光检测磁共振 (ODMR) 实验及 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 对间能量传递研究都支持这一观点. 因此, 我们可以得出结论: 在高 Mn 浓度下的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 中, 存在着 $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ 离子对, 在其间有能量迁移, 这正是该体系中 IR 发射的起源.

参 考 文 献

- [1] Eaki L. IEEE S. Quant. Electron. , 1986, QE-22,1161.
 [2] Gaj J A. J. Phys. Soc. J. 1970, A49,747. Furrdyna J K. J. Appl. Phys. , 1988, 64: R29.
 [3] Benecke C, Gumlich H -E. in " Diluted Magnetic Semiconductors ", M. Jain(ed), World Scientific Publisher, London(1991).
 [4] Gumlich H -E. J. Lumin. , 1981, 23,73.
 [5] Neuman E. Thesis, TU Berlin (West), 1971, D83 .
 [6] Marelo V, Onton A. IEEE Trans. Electron Devices, 1980,27:1767.
 [7] Dang Dinh Thong, Goede O. Phys. Stat. Sol. (b),1983, 120;k145.
 [8] Benoit J *et al*, Phys. Stat. (a) Sol. , 1984,83,710.
 [9] Dang Dinh Thong *et al*, Phys. Stat. Sol. (a), 1984, 81 ;695.
 [1 0] Yokota M, Tanimoto J. Phys. Soc. of Japan, 1967,22: 779 .
 [1 1] Trlifaj M, Czech. J. Phys. , 1958,8: 510.
 [1 2] Goede O, Heimbrodl H, Dang Dinb Thong. Phys. Stat. Sol. (b), 1984,126;k159.
 [1 3] Drews D. Thesis TU Berlin (West), 1990,D83.
 [1 4] Zink K, Neldowski H, Sahm J. J. Cryst. Growth, 1990, 101:484.

ENERGY TRANSFER IN THE SEMIMAGNETIC SEMICONDUCTERS $Zn_{1-x}Mn_xS$

Wang Jingbai

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Hoffmann H Gumlich H -E

(Institut für Festkörperphysik der TU Berlin, Germany)

Abstract

As an important material of optoelectronic devices, many questions about the luminescence of $Zn_{1-x}Mn_xS$ had been researched clearly. The origin of additional emission bands, however, which appears in $Zn_{1-x}Mn_xS$ only at higher amount of Mn ($x \geq 0.01$) are not yet fully explained.

To counter this question, the emission spectra and decay curve of $Zn_{1-x}Mn_xS$ at different concentrations of Mn ($0.001 < x < 0.5$) were measured and analyzed by the model of Yokota and Tanimoto.

While fitting the decay curve of 4T_1 we notice that the decay must be considered as sum of two different kinds of relaxation process:

The ${}^4T_1(G)$ decay of Mn^{2+} ions determines the tail of the decay curve as these states have a rather long lifetime.

The ${}^4T_1(G)$ decay of Mn^{2+} tupels (i. e. pairs of Mn^{2+} ions) is much faster than that

of single Mn^{2+} state.

We have analyzed deeply the emission spectra and its decay curve of $Zn_{1-x}Mn_xS$ at $x=0.062$, $T=80K$, got two lifetimes: $\tau_1=70\mu s$, $\tau_2=\geq 1000\mu s$. The results indicate that there are two kinds of relaxation process at high concentration of Mn, one is faster, another is slower. According to the experiment result of Goede et al. we may conclude the slower process comes from isolated Mn^{2+} ions, then we may deduce there are the pairs of $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ in $Zn_{1-x}Mn_xS$ at higher concentration of Mn and they cause the IR emission and in this system.

Key words semimagnetic semiconductor (SMSC), energy transfer, infrared emission