

Nieniszcząca spektroskopia fotoakustyczna w zastosowaniu do wyznaczania wydajności luminescencji jonów Mn^{2+} w kryształach mieszanych $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$

Mirosław Andrzej Maliński, Łukasz Bartłomiej Chrobak
Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska
ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Polska

Streszczenie

Artykuł ten przedstawia zastosowanie nieniszczącej spektroskopii fotoakustycznej do wyznaczania wydajności kwantowej i energetycznej luminescencji jonów Mn^{2+} w kryształach $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$.

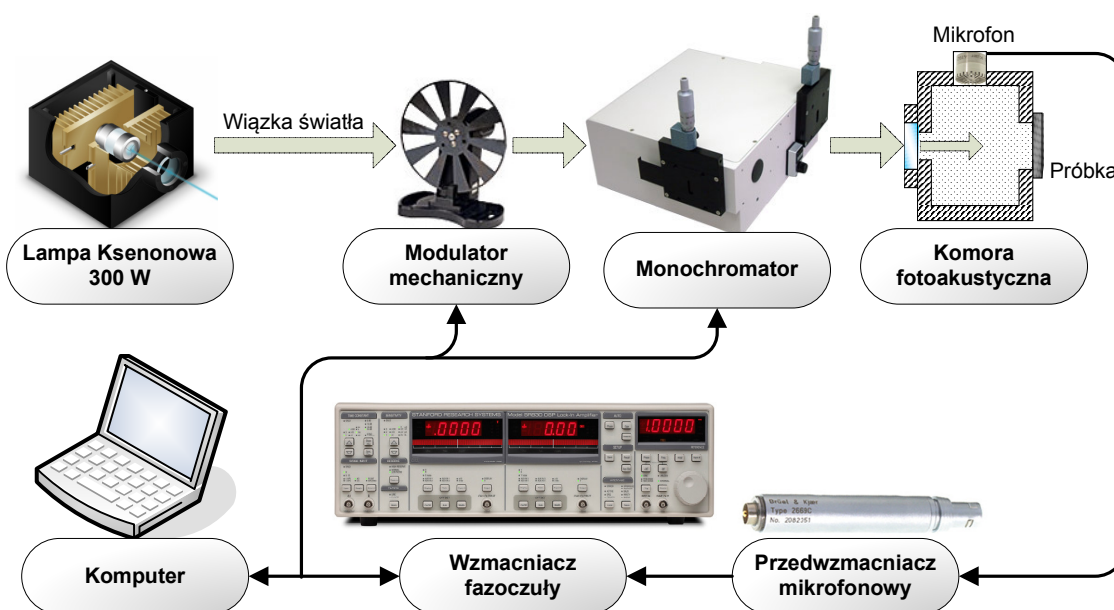
1. Wprowadzenie

Wydajność luminescencji jest jednym z najważniejszych parametrów centrów świecenia w badanych kryształach mieszanych $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$. W badaniach wydajności przedstawionych w tej pracy została z powodzeniem wykorzystana nieniszcząca spektroskopia fotoakustyczna, która cieszy się dużą popularnością i szerokim spektrum zastosowań. Kryształy $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ oraz inne półprzewodniki z grupy AII-BVI są interesującymi materiałami znajdującymi zastosowanie w spintronice oraz w nowoczesnych aplikacjach optoelektronicznych [1]. Popularność tych materiałów związana jest z ich szerokim wachlarzem zastosowań [2,3]. Osobliwe właściwości magnetyczne i optyczne związków domieszkowanych Mn związane są z własnościami nieaktywnych kationów Mn^{2+} . Pomimo, że kryształy z rodziny $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ są bardzo obiecujące, np. ze względu na możliwości regulacji przerwy energetycznej poprzez zmianę koncentracji Be, ilość wyników badań nad tymi materiałami przedstawionymi w literaturze jest bardzo ograniczona [5-9]. Metoda badawcza przedstawiona w tej pracy, a mianowicie spektroskopia fotoakustyczna bazuje na dobrze znanej teorii fotoakustycznej opracowanej przez Rosencwaiga i Gersho [10]. Próbkę jest oświetlana modulowaną natężeniowo wiązką światła, część światła zostaje odbita, a część zostaje zaabsorbowana w próbce. Wskutek rekombinacji niepromienistej część zaabsorbowanej energii zamienia się na ciepło z wydajnością kwantową $1 - \Phi$, a pozostała część energii zostaje wypromieniowana jako wynik rekombinacji promienistej z wydajnością Φ . Rekombinacja bezpromienista prowadzi do generacji zmiennego w czasie pola temperaturowego w próbce. Prowadzi to z kolei do periodycznych zmian ciśnienia w komorze fotoakustycznej rejestrowanych za pomocą mikrofonu. Do interpretacji numerycznej uzyskanych wyników posłużono się modelem bazującym na teorii interferencyjnej zaproponowanej przez Benneta i Pattiego [11,12]. W pracy przedstawiono modyfikację metody fotoakustycznej do wyznaczania wydajności kwantowej i energetycznej luminescencji centrów Mn^{2+} w kryształach $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$.

2. Przygotowanie próbek i stanowisko badawcze

Badane kryształy $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ użyte w eksperymentach zostały wyhodowane z proszku o wysokim stopniu czystości wysokociśnieniową metodą Bridgmana [13] w Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla Instytutu Fizyki UMK w Toruniu. Po ucięciu do grubości $l=0.13$ cm, próbki były szlifowane przy użyciu proszku do szlifowania (średnica ziaren $10\ \mu m$), następnie zostały wypolerowane pastą diamentową (średnica ziaren $1\ \mu m$) i w ostatnim etapie trawione w NaOH. Próbki wykazują czerwoną luminescencję, związaną z wewnętrznymi przejściami w centrum Mn^{2+} , z maksimum luminescencji około $600\ nm$.

Wymagania od strony aparaturowej związane z pomiarami fotoakustycznymi przedstawione zostały w pracy [14]. Stanowisko pomiarowe fotoakustyczne składało się z 300 W lampy ksenonowej jako źródła światła, mechanicznego modulatora światła, monochromatora siatkowego, fotoakustycznej komory z mikrofonem elektretowym, niskoszumnego przedwzmacniacza mikrofonowego, wzmacniacza tyłu lock-in oraz komputera sterującego całym pomiarem. Algorytmy sterujące i aplikacja akwizycyjna zostały zaimplementowane w języku programowania wysokiego poziomu C++. Wykorzystany został kompilator w wersji v.15.00.21022.08 dostarczany z pakietem IDE Ms Visual Studio 2008. Przy budowie aplikacji skorzystano z technologii komponentowych oferowanych w pakiecie NI MS v.8.6. Schematyczny diagram stanowiska pomiarowego został przedstawiony na Rys.1.



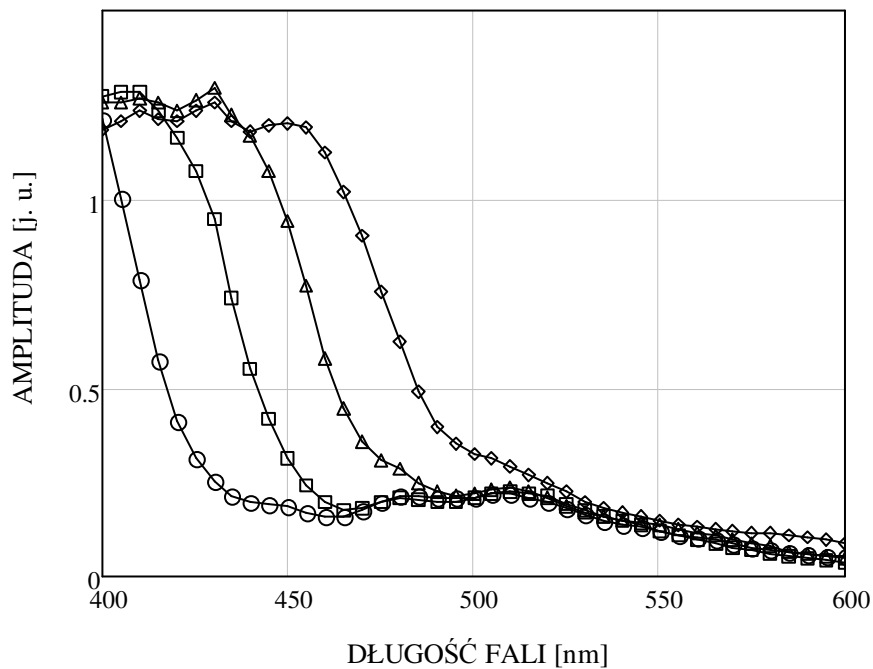
Rys.1. Eksperymentalne stanowisko pomiarowe wykorzystane do badań widm fotoakustycznych kryształów mieszanych $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$.

Stanowisko i metody badawcze tego typu były wykorzystywane już do badań próbek krzemowych [15-21], a także kryształów ZnSe [22-23]. Widma fotoakustyczne zostały zmierzone w temperaturze pokojowej na częstotliwości modulacji $f = 30\ Hz$. Do kalibracji uzyskanych widm fotoakustycznych posłużono się widmem fotoakustycznym obiektu

termicznie grubego i optycznie nieprzeźroczystego, a mianowicie widmem sprasowanego proszku węgla czarnego.

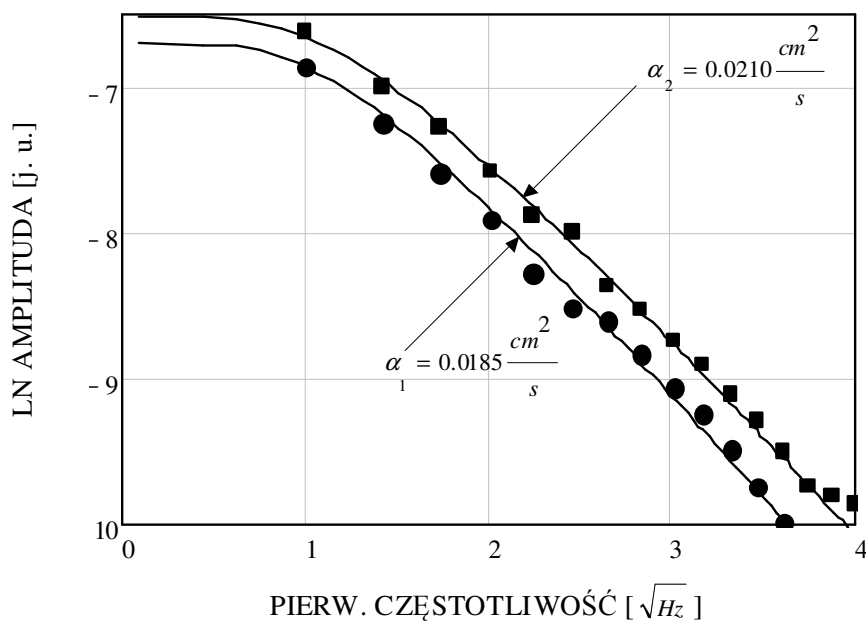
3. Wyniki eksperymentalne

Eksperymentalne amplitudowe widma fotoakustyczne dla kilku kryształów $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ o tej samej koncentracji manganu $y=0.05$, natomiast o różnej koncentracji berylu $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ przedstawiono na Rys.2.



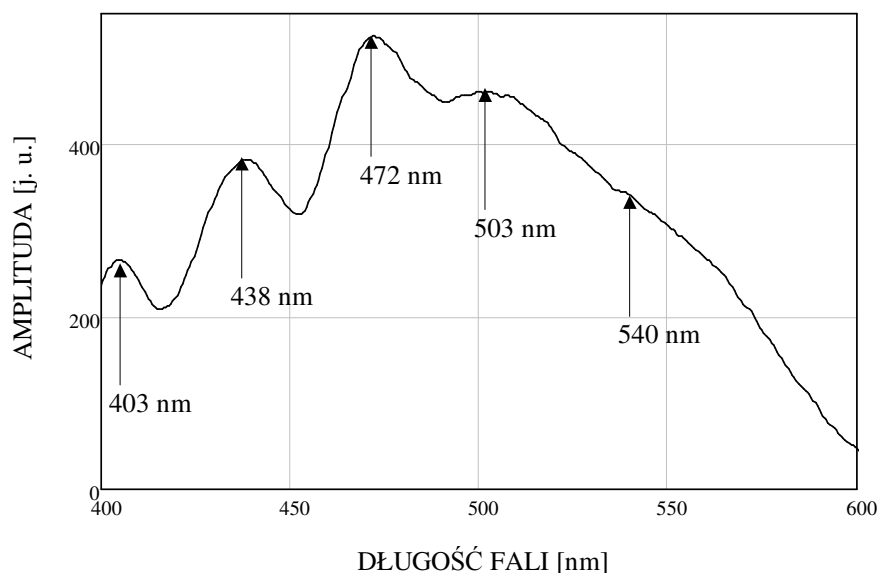
Rys.2. Eksperymentalne fotoakustyczne widma amplitudowe serii badanych kryształów mieszanych $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$. Kółka – $x=0.20, y=0.05$, kwadraty – $x=0.15, y=0.05$, trójkąty – $x=0.10, y=0.05$, diamenty – $x=0.05, y=0.05$.

Z zestawienia widm fotoakustycznych łatwo zauważyć przesunięcie przerwy energetycznej E_g w stronę większych energii wraz ze wzrostem koncentracji berylu. W niniejszej pracy na potrzeby prezentacji zastosowanej metody do wyznaczania wydajności luminescencji w centrach Mn^{2+} przeanalizowane zostały szczegółowo wyniki dla dwóch kryształów $Zn_{0.75}Be_{0.2}Mn_{0.05}Se$ oraz $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$. Wartości dyfuzyjności termicznej niezbędnej do obliczeń teoretycznych widm fotoakustycznych przedstawionych w tej pracy została wyznaczona z niezależnych pomiarów częstotliwościowych sygnału fotoakustycznego jako $\alpha=0.0185 \text{ cm}^2/s$ (dla kryształu $Zn_{0.75}Be_{0.2}Mn_{0.05}Se$) oraz $\alpha=0.0210 \text{ cm}^2/s$ ($Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$). Fotoakustyczne widma częstotliwościowe dla danych kryształów przedstawiono na Rys.3.

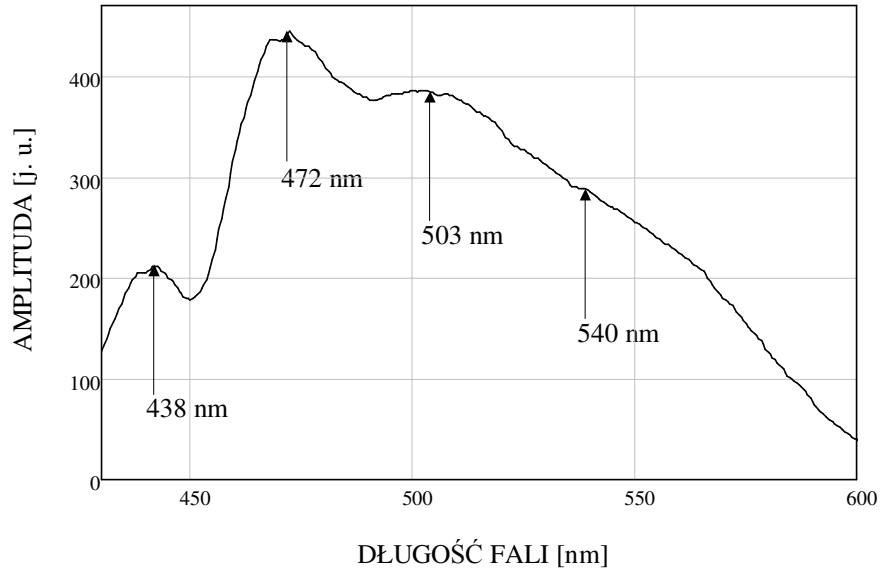


Rys.3. Charakterystyki fotoakustyczne częstotliwościowe. Kółka – wyniki eksperymentalne dla kryształu $Zn_{0.75}Be_{0.2}Mn_{0.05}Se$, kwadraty - wyniki eksperymentalne dla kryształu $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$. Linie ciągłe – charakterystyki teoretyczne.

Widma wzbudzenia luminescencji dla tych dwóch próbek zostały przedstawione kolejno na Rys.4. i Rys.5. Widma te zostały wykonane w Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla IF UMK w Toruniu.



Rys.4. Widmo wzbudzenia luminescencji jonów Mn^{2+} dla kryształu $Zn_{0.75}Be_{0.20}Mn_{0.05}Se$.



Rys.5. Widmo wzbudzenia luminescencji jonów Mn^{2+} dla kryształu $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$.

Z widma przedstawionego na Rys.4. łatwo można odczytać charakterystyczne pasma absorpcji umiejscowione kolejno na długościach fali 403 nm, 438 nm, 472 nm, 503 nm, 540 nm. Z kolei na Rys.5. można zauważyć efekt przysłonięcia pasma absorpcji 403 nm spowodowany zmianą koncentracji berylu i w konsekwencji zmniejszeniem wielkości przerwy energetycznej kryształu.

Obliczenia teoretycznych widm fotoakustycznych amplitudowych dla badanych kryształów zostały przeprowadzone w modelu przedstawionym poniżej.

$$Am(PA) = |PA(f, l, \alpha, \beta(\lambda))| \quad (1)$$

$$PA(f, l, \alpha, \beta(\lambda)) = \frac{I_0 \cdot \beta(\lambda) \cdot [A(f, l, \alpha, \beta(\lambda)) + B(f, l, \alpha, \beta(\lambda))]}{2 \cdot \sigma^2(f) \cdot [1 - \exp[-2 \cdot \sigma(f) \cdot l]]} \quad (2)$$

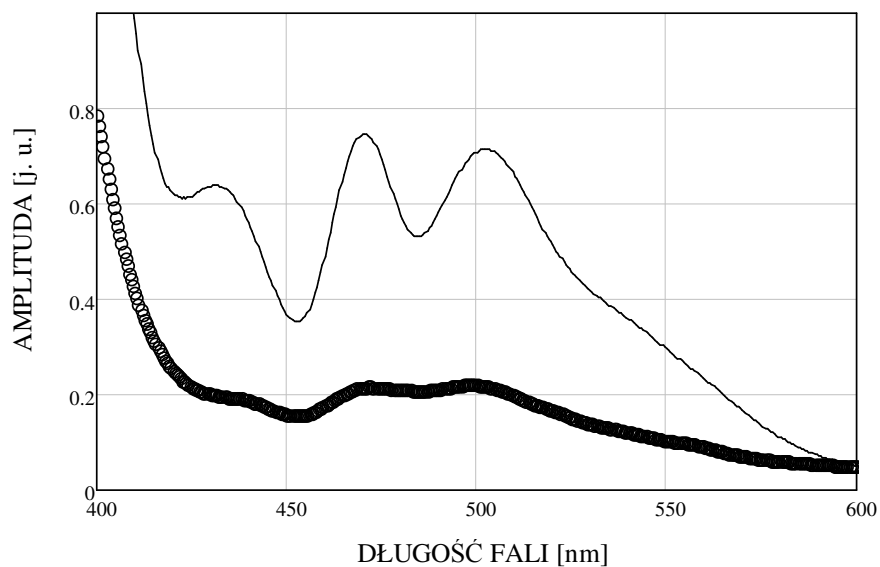
$$A(f, l, \alpha, \beta(\lambda)) = \frac{2 \cdot [1 - \exp[(-\sigma(f) - \beta(\lambda)) \cdot l]]}{\beta(\lambda) + \sigma(f)} \quad (3)$$

$$B(f, l, \alpha, \beta(\lambda)) = \frac{2 \cdot \exp(-2 \cdot \sigma(f) \cdot l) \cdot [1 - \exp[(\sigma(f) - \beta(\lambda)) \cdot l]]}{\beta(\lambda) - \sigma(f)} \quad (4)$$

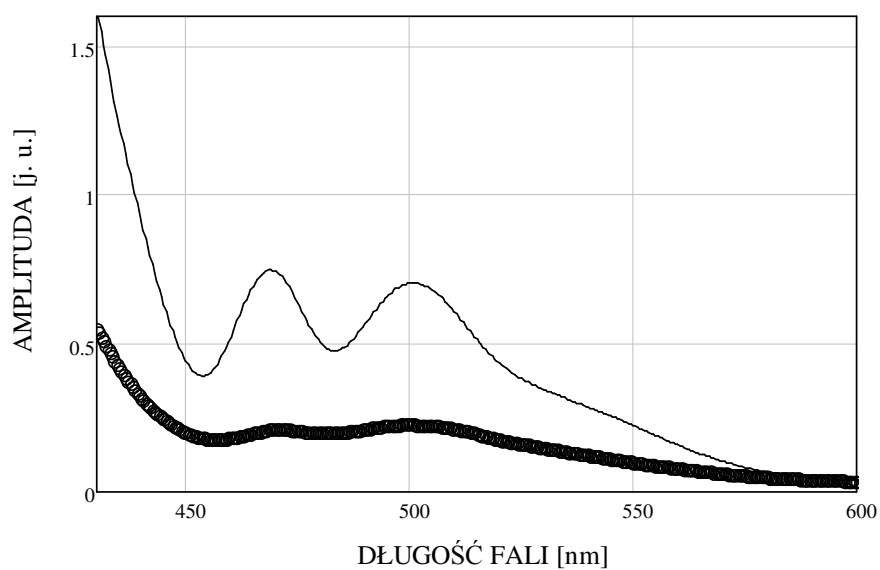
$$\sigma(f) = (1+i) \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot f}{\alpha}} \quad (5)$$

,gdzie: f jest częstotliwością modulacji, l jest grubością próbki, α jest dyfuzyjnością termiczną próbki, $\beta(\lambda)$ jest widmem współczynnika absorpcji. Szczegóły dotyczące użytego modelu zostały przedstawione w pracy [12].

Znormalizowane eksperymentalne i teoretyczne widma fotoakustyczne (FA) amplitudowe dla próbek $Zn_{0.75}Be_{0.2}Mn_{0.05}Se$ oraz $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$ zostały przedstawione kolejno na Rys.6. i Rys.7.

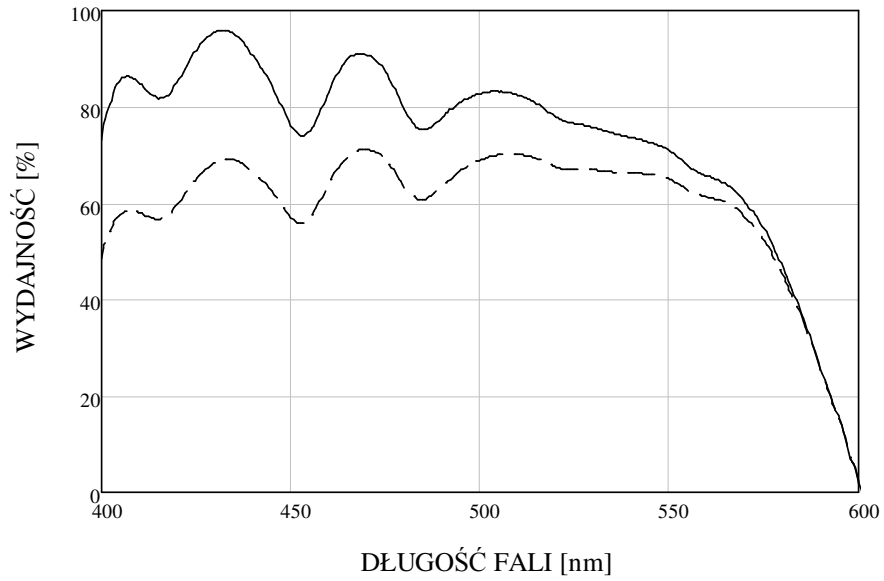


Rys.6. Fotoakustyczne widma amplitudowe dla kryształu $Zn_{0.75}Be_{0.20}Mn_{0.05}Se$. Kółka – eksperymentalne znormalizowane widmo amplitudowe, linia ciągła – teoretyczne widmo amplitudowe przy założeniu $\Phi = 0$.

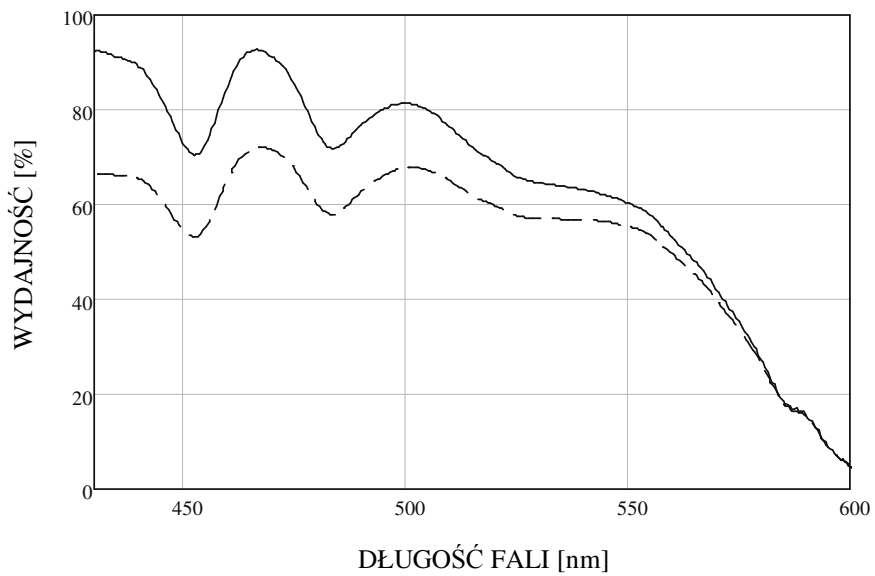


Rys.7. Fotoakustyczne widma amplitudowe dla kryształu $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$. Kółka – eksperymentalne znormalizowane widmo amplitudowe, linia ciągła – teoretyczne widmo amplitudowe przy założeniu $\Phi = 0$.

Widmo wydajności kwantowej i energetycznej luminescencji Mn^{2+} dla kryształów $Zn_{0.75}Be_{0.20}Mn_{0.05}Se$, $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$ obliczone przy zastosowaniu prezentowanej metody zostały przedstawione kolejno na Rys.8. i Rys.9.



Rys.8. Widma wydajności kwantowej (linia ciągła) i energetycznej (linia przerywana) luminescencji jonów Mn^{2+} dla kryształu $Zn_{0.75}Be_{0.20}Mn_{0.05}Se$.



Rys.9. Widma wydajności kwantowej (linia ciągła) i energetycznej (linia przerywana) luminescencji jonów Mn^{2+} dla kryształu $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$.

Obliczenia widm wydajności kwantowej i energetycznej luminescencji Mn^{2+} zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu zależności (6,7).

$$\Phi_q(\lambda) = \frac{PAS_{THEORY(\Phi=0)}(\lambda) - PAS_{EXP}(\lambda)}{PAS_{THEORY(\Phi=0)}(\lambda)} \cdot \frac{\lambda_{EM}}{\lambda} \quad (6)$$

$$\Phi_e(\lambda) = \frac{PAS_{THEORY(\Phi=0)}(\lambda) - PAS_{EXP}(\lambda)}{PAS_{THEORY(\Phi=0)}(\lambda)} \quad (7)$$

, gdzie: $\Phi_q(\lambda)$ – widmo wydajności kwantowej, $\Phi_e(\lambda)$ – widmo wydajności energetycznej, $PAS_{THEORY(\Phi=0)}$ – teoretyczne widmo fotoakustyczne amplitudowe, PAS_{EXP} – eksperymentalne widmo fotoakustyczne amplitudowe, λ_{EM} – długość fali odpowiadającej maksymalnej emisji (600 nm), λ – długość fali.

Metoda powyższa jest alternatywną do metody SIMPLE wyznaczania wydajności kwantowej luminescencji z jednoczesnym pomiarem sygnału fotoakustycznego i sygnału luminescencji [24 – 26].

4. Dyskusja

Na podstawie danych eksperymentalnych i rozważań teoretycznych bazujących na spektroskopii fotoakustycznej wyznaczono widma wydajności kwantowej i energetycznej luminescencji jonów Mn^{2+} dla dwóch przykładowych kryształów $Zn_{0.75}Be_{0.20}Mn_{0.05}Se$ i $Zn_{0.80}Be_{0.15}Mn_{0.05}Se$. Nieniszcząca spektroskopia fotoakustyczna jest cennym narzędziem do badań materiałów optoelektronicznych i nie tylko. W danym przypadku okazała się przydatna do badań serii kryształów $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$. Wartym podkreślenia jest fakt, że wysoka wydajność energetyczna luminescencji (średnio 60%) i kwantowa (średnio 80%) jonów Mn^{2+} w kryształach $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ stawia je w szeregu najbardziej wydajnych centrów luminescencji. Wyniki przeprowadzonych prac jasno wskazują na potencjalne duże możliwości aplikacyjne nieniszczącej spektroskopii fotoakustycznej do wyznaczania widm wydajności luminescencji centrów świecenia. Należy spodziewać się dalszego rozwoju fotoakustycznych metod nieniszczących do wyznaczania parametrów termicznych, optycznych oraz rekombinacyjnych materiałów optoelektronicznych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy Nr: N N515604339.

Bibliografia

- [1] N. Dai, H. Luo, F. C. Zhang, N. Samarth, M. Dobrowolska, K. J. Furdyna, Phys. Rev. Lett. 67, 3824 (1991).
- [2] M. Linnarson, E. Janzen, B. Monemar, M. Kleverman, A. Thilderkvist, Phys. Rev. B 55, 6938 (1997).
- [3] R. R. Gałązka, Phys. Stat. Sol. (b) 235, 77 (2006).
- [4] E. Oh, R. G. Alonso, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, Phys. Rev. B 45, 10934 (1992).
- [5] F. Rozpłoch, J. Patyk, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Zakrzewski, A. Marasek Phys. Stat. Sol. (b) 229, 707 (2002).
- [6] R. Fiederling, M. Kein, M. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, Nature 402, 787, (2000).
- [7] F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, F. Rozpłoch, A. Marasek, K. Strzałkowski, J. Patyk, L. Nowak, Phys. Stat. Sol. (b) 244, 1644 (2007).
- [8] A. A. Wronkowska, K. Bejtko, H. Arwin, A. Wronkowski, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, F. Rozpłoch, A. Marasek, Thin Solid Films 455, 256 (2004).
- [9] F. Firszt, K. Strzałkowski, A. J. Zakrzewski, S. Łęgowski, H. Męczyńska, A. Marasek Cryst. Res. Technol. 42(12), 1352 (2007).

- [10] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. 47(1), 64 (1976).
- [11] C. A. Benett, R. R. Patty, Applied Optica 21(1), 49 (1982).
- [12] M. Maliński, Archives of Acoustics 27(3), 217 (2002).
- [13] F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Szatkowski, W. Paszkowicz, K. Godwod J.Cryst. Growth 184, 1335 (1998).
- [14] A. Rosencwaig Rev.Sci.Instrum. 48(9), 1133 (1997).
- [15] M. Maliński, Ł. Chrobak, A. Patryn, Acta Acustica united with Acustica Vol. 95 (2009), 60-64.
- [16] Ł. Chrobak, M. Maliński, Archives of Acoustics, 34, 4, 407–414 (2009).
- [17] Ł. Chrobak, M. Maliński, Solid State Communications 149 (2009), 1600-1604.
- [18] M. Maliński, Ł. Chrobak, J. Phys., 214 (2010), 21-25.
- [19] M. Maliński, Ł. Chrobak, Optics Communications 283 (2010) 1004–1007.
- [20] M. Maliński, Ł. Chrobak, Opto-Electronics Review, 18(2) (2010).
- [21] M. Maliński, Ł. Chrobak, L. Bychto, Solid State Communications 150 (2010) 424-427.
- [22] Ł. Chrobak, M. Maliński, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, Surface Science 603 (2009) 3282–3285.
- [23] Ł. Chrobak, M. Maliński, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, Applied Surface Science 256 (2010) 2458–2461.
- [24] E. Rodriguez, J. O. Tocho, F. Cusso, Physical Review B 47(21), 14049 , (1993).
- [25] G. A. Torchia, D. Schinca, N. M. Khaidukov, J. O. Tocho, Optical Materials 20, 301, (2002)
- [26] G. A. Torchia, J. A. Munoz, F. Cusso, F. Jaque, J. O. Tocho, Journal of Luminescence 92, 317, (2001).

Application of nondestructive photoacoustic spectroscopy to determine the luminescence efficiency of Mn^{2+} ions in the mixed crystals $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$

Abstract

This paper is to present the application of the nondestructive photoacoustic spectroscopy method of determination of the quantum and energy efficiencies of luminescence of Mn^{2+} ions in the $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ crystals.