

УДК 538.958

## ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ZnSe:Fe ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. А. Пручкина, Д. Ф. Аминев, В. В. Ушаков, С. И. Ченцов,  
А. А. Гладилин, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко, В. П. Калинушкин

*Методом термодиффузии в атмосфере паров цинка проведено легирование поликристаллического селенида цинка примесью железа до концентраций  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$  и определен профиль распределения оптически активного железа  $Fe^{2+}$ . Установлено влияние концентрации  $Fe^{2+}$  на спектры примесно-дефектной люминесценции ZnSe при низких температурах. В районе 1.28–1.31 эВ обнаружена линия люминесценции с временем затухания  $\sim 0.341$  мс, интенсивность которой возрастает в областях с концентрацией  $Fe^{2+}$ , близкой к максимальной. Линия приписана люминесцентному центру, возникающему за счет взаимодействия  $Fe^{2+}$  с фоновой примесью или дефектом ZnSe.*

**Ключевые слова:** ZnSe, примесь, Fe, люминесценция.

*Введение.* В последнее время активно разрабатываются лазеры среднего ИК-диапазона на основе широкозонных полупроводниковых соединений группы II-VI, легированных переходными металлами. Компактные и мощные лазеры такого типа востребованы для целого ряда практических приложений, включая экологический мониторинг атмосферы [1], поиск утечек нефти и газа [2], неинвазивную экспресс-диагностику различных заболеваний [3] и т.д. К настоящему моменту уже существуют подобные коммерчески доступные лазерные системы, которые совершенствуются с целью увеличения выходной мощности, уменьшения энергопотребления и уменьшения габаритных размеров. При выборе активной среды особое внимание уделяется кристаллам селенида цинка, легированного железом (ZnSe:Fe), для которого получены уникальные лазерные характеристики в спектральном диапазоне 4–5 мкм [4]. В частности, уверенно продемонстрировано лазерное излучение при комнатной температуре со средней мощностью

---

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: pruchkinaaa@lebedev.ru.

1.43 Вт с общим КПД 48% [5]. Инверсная заселенность состояний, образованных с участием расщепленной  $3d$  электронной оболочки Fe, достигается за счет квазирезонансной оптической накачки газоразрядным нецепным HF или Er:YAG лазерами, что соответствует  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  переходу иона  $Fe^{2+}$ . Дальнейшее совершенствование этих лазерных систем возможно при оптимизации активной среды ZnSe:Fe за счет подавления побочных процессов поглощения/рассеяния как излучения накачки, так и генерируемого лазерного излучения. Учитывая характерные энергии квантов накачки ( $\sim 440$  мэВ) и лазерной генерации ( $\sim 300\text{--}350$  мэВ), следует ожидать, что в процессах, ухудшающих условия лазерной генерации, заметную роль могут играть свободные носители и переходы “зона–связанное состояние” с участием сравнительно неглубоких примесно-дефектных уровней. Поэтому установление природы и основных свойств мелких примесно-дефектных состояний, образующихся при легировании ZnSe железом, важно для получения активных сред более высокого качества.

В данной работе с помощью измерений низкотемпературной фотолюминесценции (НФЛ) исследованы сравнительно мелкие примесно-дефектные состояния в ZnSe:Fe, полученном с помощью легирования ZnSe примесью Fe в атмосфере цинка. В работе определены основные механизмы примесно-дефектной фотолюминесценции и оценено влияние на них концентрации оптически активного железа. Обнаружен связанный с железом внутрицентровый переход, формирующий линию излучения в нехарактерном для  $Fe^{2+}$  спектральном диапазоне.

*Описание эксперимента.* Для осуществления легирования железом использовались образцы в форме параллелепипеда  $\sim 10 \times 10 \times 3$  мм, вырезанные из поликристаллической пластины ZnSe, которая была получена методом химического осаждения из газовой фазы. Противоположные плоскости образцов были механически отполированы алмазным порошком, затем промыты ацетоном и дистиллированной водой. На одну из полированных сторон образцов ZnSe методом электронно-лучевого испарения наносили металлическую пленку железа толщиной около 1 мкм. Затем образец совместно с матричным компонентом (Zn) помещался в кварцевую ампулу с перетяжкой (образец и матричный компонент располагались по разные стороны перетяжки), ампула откачивалась и помещалась в лабораторную электропечь. Отжиг в атмосфере цинка проводился при температуре  $1100 \pm 2$  °C в течении 27 ч. После отжига образцы охлаждали в режиме выключенной печи, затем извлекали из ампулы и подвергали повторному механическому полированию. Профиль распределения железа, в поперечном сечении перпендикулярно плоскости легирования, определялся с помощью измерений ИК пропускания на длине

волны 2.8 мкм, что соответствует одной из полос поглощения оптически активного железа  $Fe^{2+}$  [6]. Разрешение метода определялось сканирующей диафрагмой и составляло 100 мкм.

Измерения спектров НФЛ проводились в проточном гелиевом криостате при температуре 5 К. Источником возбуждения служил непрерывный лазер, работающий на длине волны 405 нм. Поверхность образца равномерно засвечивалась расфокусированным лазерным излучением. Плотность мощности возбуждения составляла  $\sim 0.02$  Вт/см<sup>2</sup>. Сигнал люминесценции анализировался решеточным монохроматором, оснащенный многоканальным ПЗС детектором. Для картирования сигнала НФЛ изображение поверхности образца совмещалось с плоскостью ПЗС-матрицы детектора, что позволяло получать пространственное распределение сигнала на заданной длине волны. При исследовании кинетики фотолюминесценции для возбуждения образца использовалась вторая (533 нм) или третья (355 нм) гармоники импульсных Nd:YAG лазеров. Для записи сигнала с временным разрешением применялся ИК фотоэлектронный модуль H10330A (Hamamatsu). Временное разрешение системы регистрации составляло  $\sim 1$  нс при спектральном разрешении не хуже 0.5 мэВ.

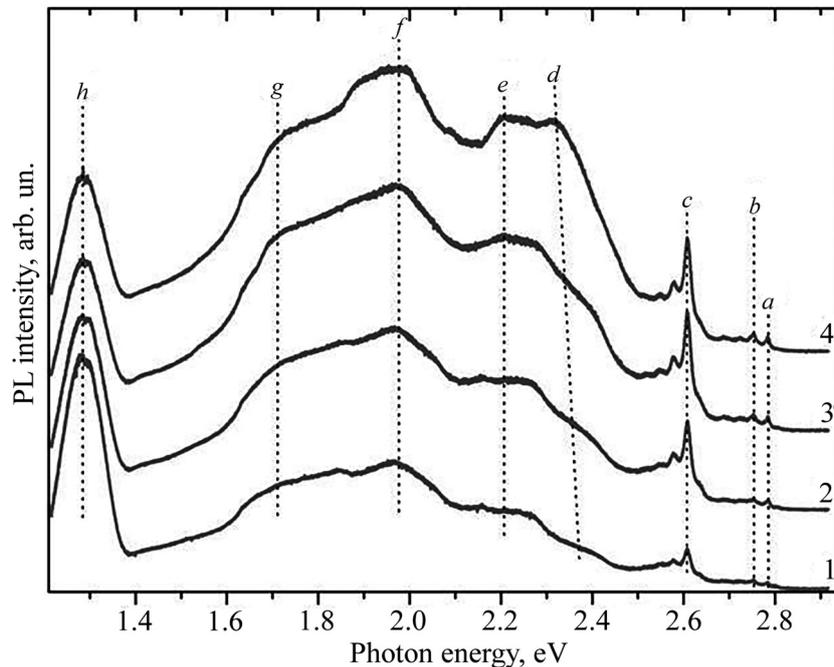


Рис. 1: Спектры НФЛ в областях с концентрацией  $Fe^{2+} \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (кривая 1),  $\sim 5 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (кривая 2),  $\sim 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (кривая 3) и  $< 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (кривая 4). Расшифровка линий НФЛ приведена в тексте.

*Структура спектра излучения.* На рис. 1 представлены спектры НФЛ в зависимости от концентрации железа вдоль профиля легирования. Согласно литературным данным, наиболее коротковолновая линия (*a*) с максимумом в районе 2.78 эВ относится к излучению экситона, связанного на нейтральном акцепторе ( $\text{Ag}_{\text{Zn}}$ ), возникающем за счет наличия фонового серебра [7]. Соседняя полоса (*b*) с максимумом около 2.75 эВ определяется мелкими фоновыми акцепторами и/или экситоном, связанным на нейтральных комплексах междуузельного серебра [7]. Пик в районе 2.6 эВ (*c*) с серией фононных повторений относится к дислокационному излучению, возникающему в исследуемом образце, по-видимому, за счет наличия границ зерен [8].

Широкие линии с максимумами в районе  $\sim 2.3$  эВ (*d*),  $\sim 2.2$  эВ (*e*) и  $\sim 1.97$  эВ (*f*), в литературе обычно связываются с примесью меди в ZnSe [9]. В тоже время полоса в районе 2.2 эВ может быть также приписана комплексам с участием кислорода [10] или переходу зона–примесь с участием  $\text{Ag}_{\text{Zn}}$  [7]. Ввиду наличия выраженной линии экситонно-примесного комплекса в районе 2.78 эВ последняя интерпретация является более вероятной. Плечо в районе 1.72 эВ (*g*) обычно приписывается глубоким центрам, связанным с наличием фоновой примеси мышьяка, формирующей акцептор  $\text{As}_{\text{Se}}$  [11]. Появление линии с максимумом вблизи 1.28 эВ (*h*) ранее отмечалось при легировании ZnSe переходными металлами [12, 13]. В частности, связанная с железом линия, расположенная в районе 1.38–1.13 эВ при комнатной температуре, обсуждалась в работе [6] и была приписана переходу  ${}^3T_1 \rightarrow {}^5E$  иона  $\text{Fe}^{2+}$ .

Как видно из рис. 1, увеличение концентрации железа приводит к падению интенсивности полос, которые приписываются фоновым примесям и/или собственным точечным дефектам (*a–g*). Несколько иное поведение регистрируется лишь для наиболее длинноволновой (*h*) полосы.

*Пространственное распределение и кинетика сигнала НФЛ.* Рис. 2 иллюстрирует профиль концентрации оптического железа  $\text{Fe}^{2+}$  (панель (a)) и профили интенсивности различных линий на рис. 1 (панели (b), (c), (d)), измеренные в направлении, перпендикулярном плоскости легирования. Как видно из рисунка, интенсивность линий излучения, расположенных вблизи края фундаментального поглощения (*a, b*), монотонно падает с уменьшением расстояния  $l$  до плоскости легирования ( $l = 0$  соответствует плоскости легирования). Данная тенденция определяется тем, что по мере уменьшения  $l$  увеличивается концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ , возрастает роль связанных с  $\text{Fe}^{2+}$  механизмов рекомбинации неравновесных носителей и возникают механизмы распада мелких примесно-дефектных состояний, вызванные захватом электронов на ионы  $\text{Fe}^{3+}$  [6]. Для

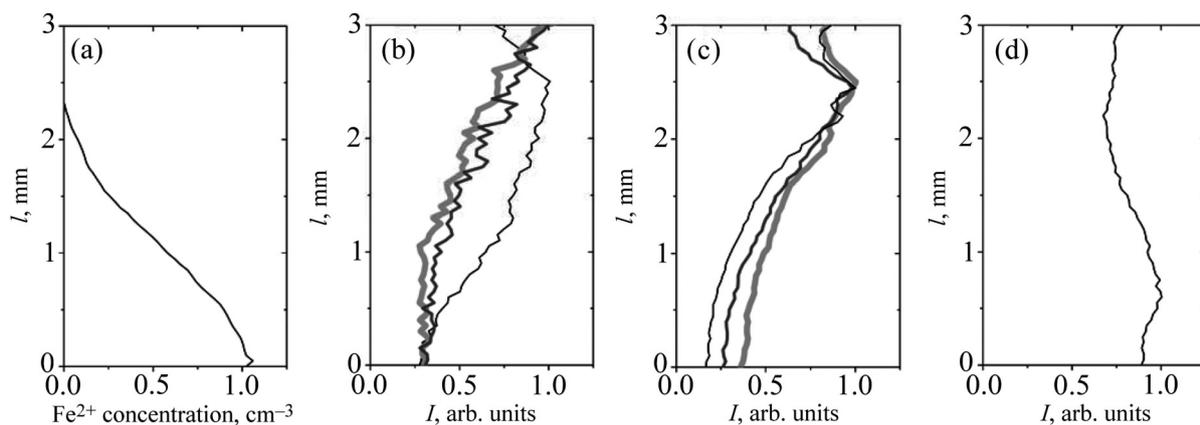


Рис. 2: Сравнение профиля концентрации оптически активного железа (а) и профилей интенсивности различных полос на рис. 1 (b, c, d) в направлении, перпендикулярном плоскости легирования. Панель (b): профиль интенсивности для полосы a (тонкая черная кривая), полосы b (серая кривая), полосы c (толстая светло-серая кривая). Панель (c): профиль интенсивности для полосы d (тонкая черная кривая), полосы e (серая кривая), полосы f (толстая светло-серая кривая). Панель (d): профиль интенсивности для полосы h. Расстояние ( $l$ ) измеряется от поверхности, с которой осуществлялось легирование.

глубоких примесно-дефектных полос ( $d, e, f$ ) наблюдается более сложная картина – с увеличением  $l$  сначала регистрируется монотонный рост интенсивности, затем при  $l \sim 2.4$  мм формируется локальный максимум и далее интенсивность полос начинает падать. Данная тенденция находит естественное объяснение, если предположить, что полосы ( $d, e, f$ ) являются результатом диффузии более подвижных примесей и/или точечных дефектов от поверхности образца, на которую наносилась пленка железа. В этом случае при  $l < 2.4$  мм определяющим фактором является, по-видимому, захват неравновесных носителей на центры, связанные с легирующим железом. Как следствие, с ростом  $l$  регистрируется увеличение интенсивности полос, не связанных с железом. При  $l > 2.5$  мм определяющим фактором становится уменьшение концентрации самих фоновых дефектов, что и приводит к формированию локального максимума интенсивности НФЛ и последующему ее падению. Следует также отметить, что подобная тенденция регистрируется и для дислокационного излучения (линия c), но аккуратный анализ данного излучения осложнен влиянием случайно расположенных границ зерен.

Иная ситуация регистрируется для профиля интенсивности наиболее длинноволновой на рис. 1 линии ( $h$ ). Как видно из рис. 2, в отличие от остальных примесно-

дефектных полос, максимум интенсивности для данной линии, расположенный вблизи  $l \sim 0.7$  мм, соответствует области с концентрацией железа, близкой к максимальной. С одной стороны, данное наблюдение указывает на связь длинноволновой полосы с легирующим железом, с другой стороны корреляция профиля интенсивности  $h$  полосы и профиля концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  не регистрируется. Сделанные выводы подтверждаются более детальными экспериментами по картированию сигнала ФЛ при температуре 100 К.

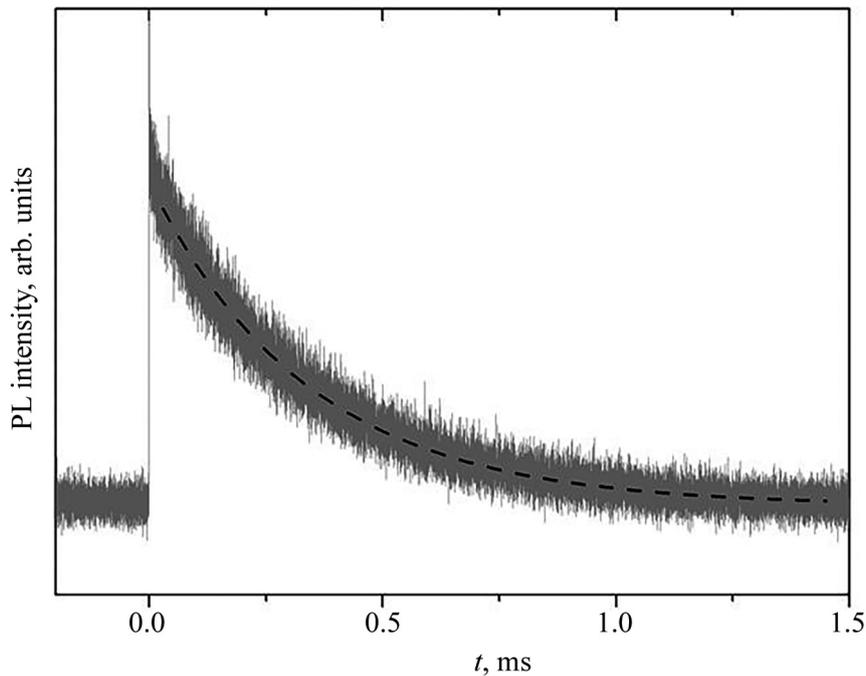


Рис. 3: Серая кривая – затухание сигнала НФЛ для линии, расположенной в районе  $\sim 1.28$  эВ ( $h$ ) на рис. 1, в условиях импульсного возбуждения. Температура – 7 К. Пунктирная кривая – аппроксимация экспериментальных данных экспоненциальным спадом с постоянной времени  $\tau = 0.341 \pm 0.1$  мс.

Рис. 3 иллюстрирует затухание сигнала НФЛ, соответствующего линии  $h$  на рис. 1, и аппроксимацию экспериментально измеренного затухания экспоненциальным спадом. Характерная постоянная времени для экспоненциального спада  $\tau = 0.341 \pm 0.1$  мс близка к постоянной времени  $\sim 390$  мкс, измеренной при температуре 20 К для полосы в районе 1.29 эВ, которую авторы [6] приписывали  ${}^3T_1 \rightarrow {}^5E$  переходу иона  $\text{Fe}^{2+}$ . С одной стороны, экспоненциальный спад со сравнительно большой постоянной времени подтверждает связь обсуждаемой линии с внутрицентровым переходом. С другой стороны,

отсутствие корреляции профиля концентрации на рис. 2(a) и профиля интенсивности на рис. 2(d) исключают прямое отождествление  $h$  полосы с переходом (изолированного) иона  $\text{Fe}^{2+}$ . По-видимому, наиболее вероятным механизмом формирования электронных состояний, ответственных за полосу в районе 1.28 эВ, является образование комплексных дефектов с участием легирующего железа. В этом случае сравнительно медленное экспоненциальное затухание определяется внутрицентровым переходом, который возмущен локальными полями дефекта, а сложный профиль распределения – вероятностью образования комплексного дефекта в зависимости от концентрации легирующего железа.

*Заключение.* Получены образцы поликристаллического  $\text{ZnSe:Fe}$ , легированные железом с помощью термодиффузии в атмосфере цинка, и определен профиль распределения оптически активного железа  $\text{Fe}^{2+}$  перпендикулярно плоскости легирования. Определены основные каналы примесно-дефектной фотолюминесценции и оценено влияние на них концентрации оптически активного железа. Показано, что механизмы излучательной рекомбинации, формирующие линии излучения в спектральном диапазоне 1.4–2.8 эВ, определяются фоновыми примесями либо точечными дефектами, не имеющими отношения к  $\text{Fe}^{2+}$ . В нехарактерном для  $\text{ZnSe:Fe}$  спектральном диапазоне 1.28–1.31 эВ, обнаружена связанная с железом линия излучения, характеризующая временем тушения люминесценции  $0.341 \pm 0.1$  мс. Линия приписана внутрицентровому переходу атома железа, входящего в состав комплексного дефекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-70045, разделы 2, 3) и РНФ (грант № 17-72-10265, раздел 4).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, C. Kim, *Laser & Photonics Reviews* **4**, 21 (2010).
- [2] J. Kernal, V. Fedorov, A. Gallian, S. Mirov, V. Badikov, *Optics Express* **13**, 10608 (2005).
- [3] N. O. Kovalenko, A. K. Kapustnik, A. S. Gerasimenko, et al., *Journal of Optical Technology* **83**, 397 (2016).
- [4] M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, et al., *Optics Express* **43**, 623 (2018).
- [5] A. E. Dormidonov, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, et al., *Applied Physics B* **122**, 211 (2016).

- [6] J. Peppers, V. V. Fedorov, and S. B. Mirov, *Optics express* **23**, 4406 (2015).
- [7] P. J. Dean, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava, *Physical Review B* **26**(4), 2016 (1982).
- [8] G. Neu, E. Tournie, C. Morhain et al., *Physical Review B* **61**(23), 15789 (2000).
- [9] P. J. Dean, A. D. Pitt, M. S. Skolnick, et al., *Journal of Crystal Growth*, **59**, 301 (1982).
- [10] Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, Е. М. Гаврищук, *ФТП* **35**(1), 25 (2001).
- [11] Y. Zhang, B. J. Skromme, S. M. Shibli and M. C. Tamargo, *Physical Review B* **48**(15), 10885 (1993).
- [12] L. L. Kulyuk, R. Laiho, A. V. Lashkul, et al., *Physica B* **405**, 4330 (2010).
- [13] I. Radevici, *Journal of Rare Earths* **32**(10), 938 (2014).

Поступила в редакцию 15 мая 2019 г.

После доработки 9 июля 2019 г.

Принята к публикации 10 июля 2019 г.