

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.958

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ОТЖИГА В ЖИДКОМ Zn
НА СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ZnSe:Fe²⁺
ДЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В ВИДИМОЙ И БЛИЖНЕЙ
ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

М. И. Студеникин, С. А. Миронов, О. В. Уваров, В. П. Калинушкин,
Г. А. Буфетова, Н. Н. Ильичев, Э. С. Гулямова, В. П. Туморин

Обнаружено изменение характеристик образца ZnSe:Fe²⁺ под действием внешнего давления и магнитного поля при комнатной температуре. Показано, что под действием продолжительного (2 года) действия давления и магнитного поля происходит изменение спектра пропускания и люминесцентных характеристик в диапазоне 450–700 нм. Приведены результаты измерения спектров пропускания образца ZnSe:Fe²⁺ до и после проведения процесса отжига в жидком Zn. Показано, что изменения спектров пропускания, возникающие под действием давления и магнитного поля, и изменения в спектрах пропускания после отжига образца в жидком Zn близки, хотя и не идентичны.

Ключевые слова: ZnSe:Fe²⁺, отжиг в жидком цинке, поглощение, люминесценция, магнитное поле.

Введение. Кристаллы ZnSe, легированные ионами Fe²⁺, являются перспективным материалом для создания мощных твердотельных лазерных систем с длиной волны излучения 4000–5000 нм (см, напр., [1–7]). Одной из важных характеристик этого лазерного материала (как, впрочем, и любого другого материала) является стабильность его параметров по отношению к различным внешним воздействиям. В данной работе сообщается об обнаружении влияния магнитного поля и давления на спектр пропускания кристалла ZnSe:Fe²⁺.

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sa.mironov@kapella.gpi.ru.

Описание эксперимента. В работе исследовался монокристаллический образец ZnSe, легированный железом. Образец представлял собой пластину толщиной 1.88 мм с размерами 14×20 мм², ориентации осей (110). Фотография этого образца приведена на рис. 1.

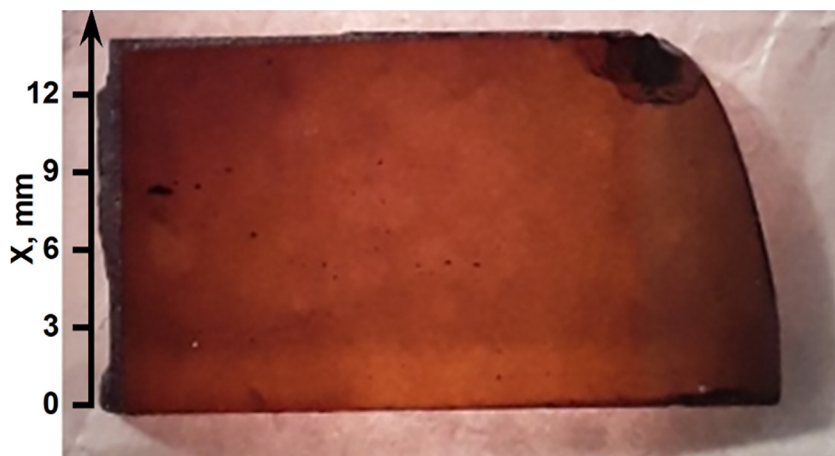


Рис. 1: Образец № 407. Полоса обесцвечивания видна внизу образца.

Легирование образца осуществлялось с помощью диффузии через широкие грани кристалла с двух сторон образца при температуре 850 °C в течение 243 часов в атмосфере гелия. Длина диффузии железа в образец после окончания процесса легирования была 70–100 мкм. Затем эти грани шлифовались и полировались. Толщины снятых слоёв определяли пропуская образец на длине волны 2940 нм. Для данного образца эти толщины были значительными, поэтому поглощение в образце на длине волны 2940 нм, обусловленное ионами железа, было малым (1–2%). Выбор столь малого поглощения был обусловлен тем, что этот образец предполагалось использовать в качестве пассивного затвора для лазера на Eг с длиной волны генерации 2940 нм. Применение затвора с таким малым поглощением в таком лазере позволяет понизить плотность энергии излучения генерации внутри резонатора, и, тем самым, продлить срок службы оптических элементов резонатора лазера. Оценки показывают, что максимальная концентрация железа на поверхности граней образца не превышала нескольких единиц 10^{17} см⁻³. Методика легирования этих кристаллов, а также результаты измерения коэффициентов диффузии Fe²⁺ в монокристаллическом ZnSe приведены в работе [8].

В качестве оптического затвора данный кристалл использовался в течение двух лет. Для крепления образца на поверхности оптического столика использовались два магнита толщиной 2 мм. Часть кристалла шириной примерно 2 мм оказалась зажата между

двумя магнитами, которые притягивались к металлическому основанию и друг к другу и удерживали образец. Величина магнитного поля между магнитами была порядка 300 мТл. Создаваемое ими давление на образец составляло примерно 1 кг на см⁻².

Небольшая часть образца подвергалась облучению излучением эрбиевого лазера с плотностью энергии излучения около 0.1–0.15 Дж/см² с частотой 1 Гц. Диаметр излучения в образце был 2.5–3 мм.

После снятия образца с установки обнаружилось, что после двух лет его использования в качестве оптического затвора часть образца, закрепленная между двумя магнитами, обесцветилась, что выразилось в том, что его пропускание в области обесцвечивания для длин волн 530–3200 нм увеличилось по сравнению с пропусканием в области кристалла вне обесцвечивания. Визуально это выглядит как светлая полоса на образце. На рис. 1 часть образца, находившаяся между магнитами, находится внизу рисунка и видно, что она светлее остальной части образца.

В процессе легирования Fe²⁺ образцы ZnSe приобретают окраску, которая обусловлена появлением примесно-дефектных центров (ПДЦ), что в спектрах пропускания проявляется в появлении широкой линии поглощения, которая начинается от границы фундаментального поглощения и простирается в ИК часть спектра до 1500–2000 нм. Кроме того, в них появляется “серое” бесструктурное поглощение, которое простирается от видимой части спектра до 25 мкм. В работе [9] показано, что как линия, так и “серое” поглощение присутствуют как в области кристалла, где имеются ионы Fe²⁺, так и в тех областях, в которых его концентрация незначительна. Природа этой линии и “серого” поглощения в настоящее время не выяснена.

В данной работе спектры пропускания снимались в диапазоне 0.46–3.2 мкм на приборе UV-3101PC. На рис. 2(а) представлен спектр пропускания образца, снятый в области обесцвечивания и вне её. На рис. 2(б) представлен спектр разности коэффициентов поглощения внутри и вне области обесцвечивания.

Из рис. 2(а) видно, что спектры пропускания, прописанные внутри и вне области обесцвечивания, заметно отличаются. В частности, в области длин волн 530–3200 нм наблюдается заметное увеличение пропускания в области обесцвечивания. В области длин волн меньше 530 нм, наоборот, наблюдается увеличение поглощения. Необходимо также обратить внимание, что для длин волн 766 нм и 1500 нм в области обесцвечивания наблюдается наличие дополнительных линий поглощения. Эти линии поглощения похожи на линии поглощения кобальта в ZnSe [10].

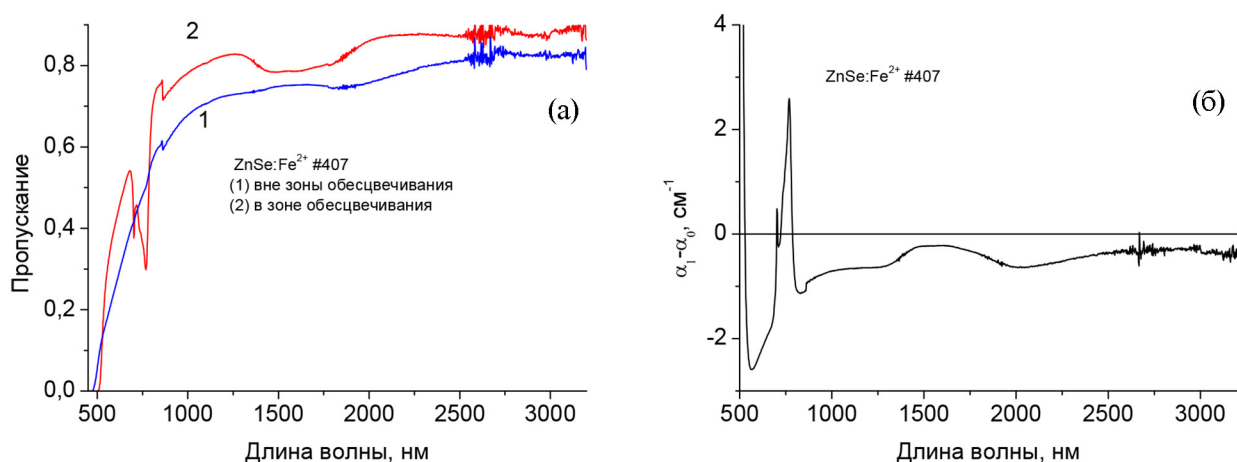


Рис. 2: Спектры пропускания образца № 407 (а), 1 – центр образца, 2 – область, где образец обесцвечивался, и разность коэффициентов поглощения внутри и вне области обесцвечивания (б).

В работе также был проведен эксперимент по влиянию на спектры пропускания отжига кристалла ZnSe:Fe^{2+} в жидком цинке. Для эксперимента был взят образец № 389 ZnSe:Fe^{2+} с характеристиками, аналогичными характеристикам образца № 407. Он также, как и образец № 407, прошел аналогичную процедуру легирования методом диффузии ионами Fe^{2+} , грани этого образца также были обработаны аналогично. Был проведен отжиг этого образца в жидком Zn при температуре 700 °C в течение 120 часов. После отжига образец полировался. Толщина образца № 389 до отжига в Zn была 1.5 мм, после отжига и обработки 1 мм. На рис. 3 приведены спектры пропускания этого образца до и после отжига. Как видно из рис. 3(б), после отжига в жидком Zn коэффициент поглощения в области длин волн 500–3200 нм заметно уменьшился.

Если сравнить изменение коэффициента поглощения на рис. 2(б) и рис. 3(б), то видно, что эти изменения близки. И в том, и в другом случае, наблюдается увеличение пропускания за исключением того, что при обесцвечивании наблюдается возникновение дополнительного поглощения при длинах волн меньше 530 нм.

Чтобы характеризовать область обесцвечивания, было измерено пропускание образца в разных его точках для излучения с длинами волн 633, 766 и 831 нм. Координата точек, в которых производились измерения, изменялась от нижней грани образца до верхней (рис. 1). Была собрана схема, когда излучение светодиода с соответствующей длиной волны освещало щель шириной 100 мкм и высотой около 3 мм, изображение которой строилось на входной грани образца. Далее с помощью еще одной линзы стро-

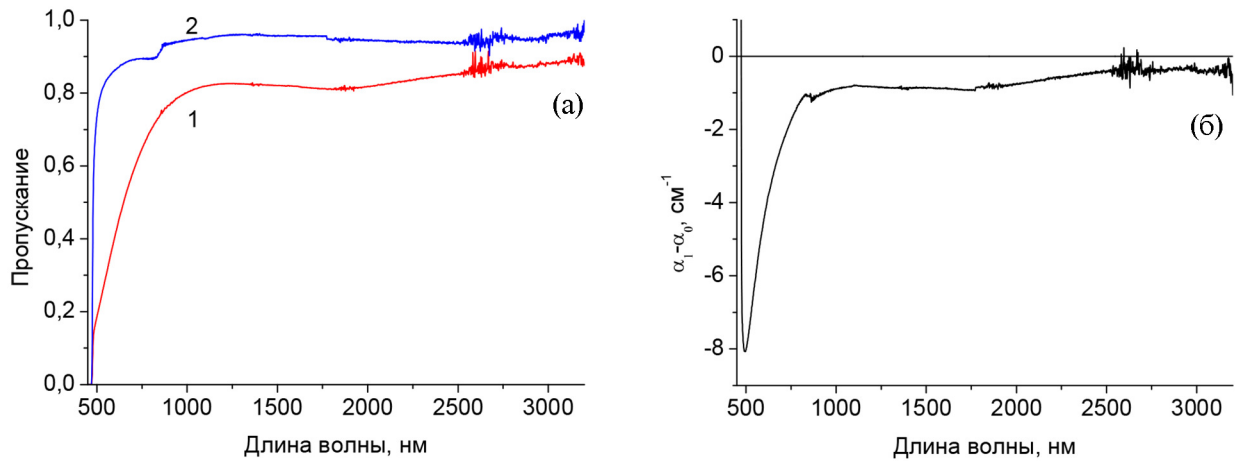


Рис. 3: Спектр пропускания (а) ZnSe:Fe^{2+} № 389 до отжига в жидком Zn (кривая 1) и после отжига в жидком Zn при 700 °C 120 часов (кривая 2); (б) разность коэффициентов поглощения после отжига и до отжига.

илось изображение области освещения грани образца на чувствительной площадке фотодиода ФД24К с диаметром 10 мм, сигнал с которого был пропорционален мощности прошедшего через образец излучения. Измерение на длине волны 766 нм характеризует пространственное распределение центров, ответственных за поглощение в районе 766 нм. Измерения на длинах волн 633 и 831 нм характеризуют пространственное распределение уменьшения поглощения в диапазоне 530–770 нм и серого поглощения, соответственно.

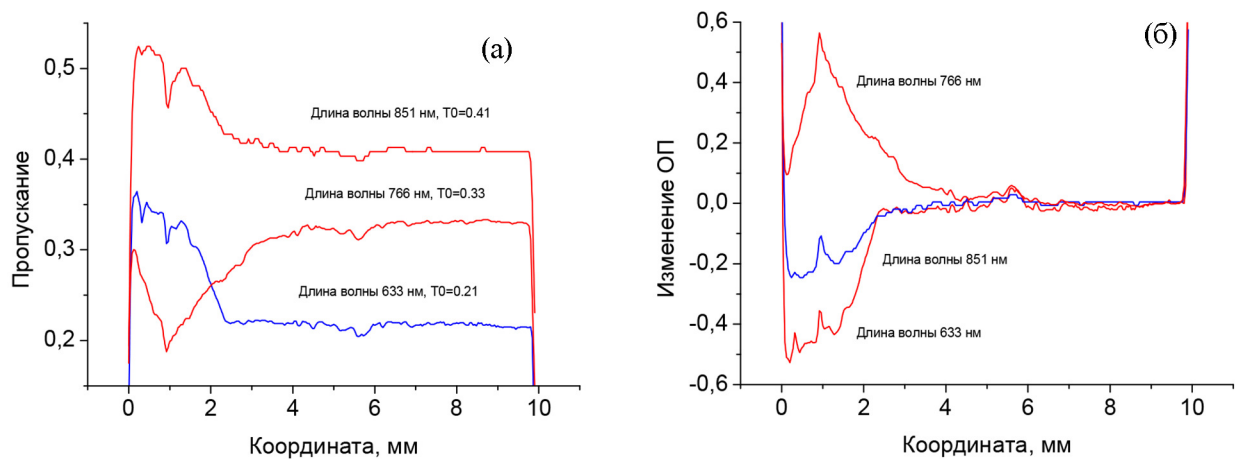


Рис. 4: Зависимость пропускания образца от координаты на длинах волн 633, 766 и 851 нм (а), изменение ОП от координаты (б).

На рис. 4(а) представлены зависимости пропускания образца от координаты для длин волн 633, 766 и 851 нм. На рис. 4(б) приведено изменение ОП $-\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ для длин волн 633, 766 и 851 нм, где $T_0 = 0.21, 0.33$ и 0.41 , соответственно, (б). Из рис. 3 видно, что размер области обесцвечивания около 2 мм, что близко к толщине магнитов 2 мм, которые использовались для крепления образца. Поглощение на длинах волн 633 и 851 нм имеют сходное между собой пространственное распределение. Поглощение на этих длинах волн максимально у края кристалла и уменьшается при увеличении расстояния от него.

Пространственное распределение люминесценции в данной работе исследовалось с помощью метода двухфотонной конфокальной микроскопии (ДФКМ). Эта методика позволяет регистрировать люминесценцию с пространственным разрешением несколько мкм из объема кристалла на расстояниях от его поверхности до 2 мм. Подробно эта методика описана в [11, 12].

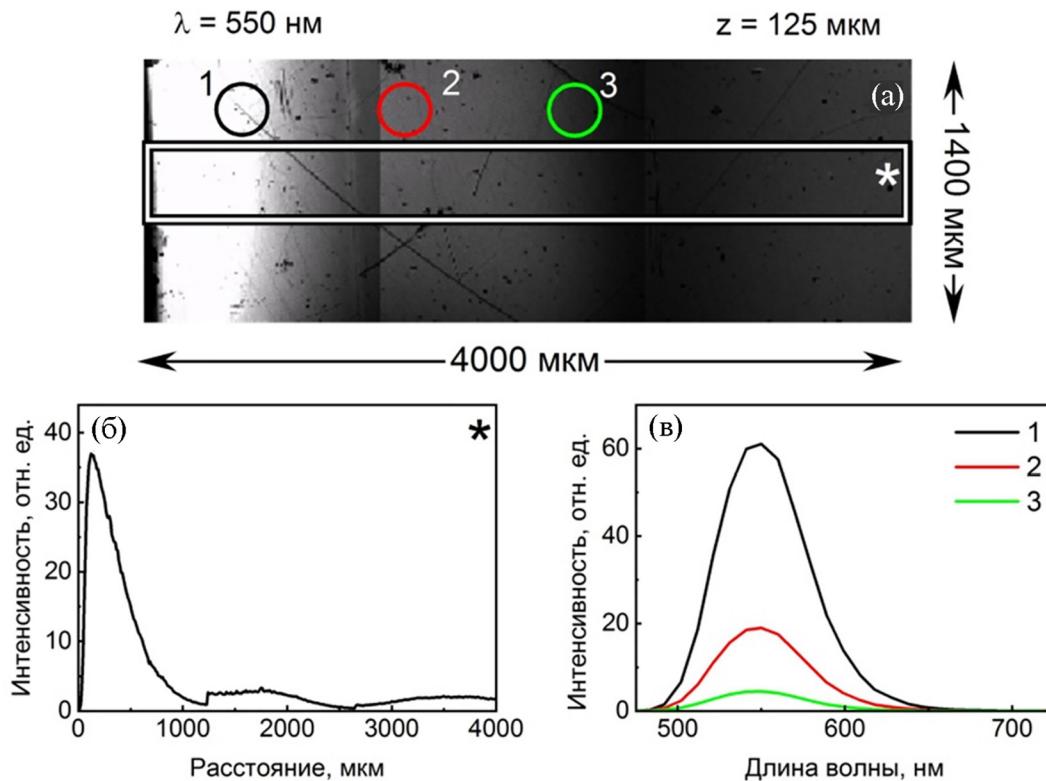


Рис. 5: Плоская карта люминесценции на длине волны 550 нм, записанная на глубине 125 мкм (а), профиль люминесценции в указанной области (б), спектры из указанных точек (в).

На рис. 5 приведена плоская карта люминесценции кристалла при возбуждении лазером с длиной волны 0.8 мкм, длительностью импульсов 150 фс, частотой импульсов 80 МГц. Плоская карта включает всю зону 1 и часть зоны 2 на длине волны 550 нм, снятая в объеме кристалла на расстоянии 100 мкм от поверхности образца, спектры люминесценции разных областей кристалла и зависимости интенсивности люминесценции на длинах волн 550 нм от расстояния от начала зоны 1 из выделенных на рис. 5 областей. В спектре люминесценции доминирует широкая линия с максимумом в районе 550 нм (линия 550). Интенсивность люминесценции этой линии максимальна в зоне обесцвечивания и находится в противофазе с пространственным распределением величины поглощения на длинах волн 633 и 831 нм (рис. 5).

Обсуждение результатов эксперимента. Скорее всего, в процессе легирования кристаллов ZnSe железом в атмосфере инертных газов происходит испарение цинка из кристалла. Возможно, это связано с геттерированием (процессом удаления примесей металлов и другого типа нежелательных дефектов кристаллов) цинка пленкой железа, которая наносится на поверхность кристалла как источник железа. О такой возможности сообщалось, в частности, в [13, 14]. В результате в образце образуется большое количество вакансий цинка, которые лишь частично замещаются ионами железа. Вакансии цинка могут образовывать различные комплексы с остаточными примесями и собственными точечными дефектами. Влияние избытка или недостатка Zn в кристаллах ZnSe на состав примесно-дефектных центров и его характеристики исследовалось во многих работах (см., напр., [13–17]). Изменение стехиометрического состава, вызванное недостатком или избытком Zn в кристалле, приводило к появлению ПДЦ, которые проявляли себя, в частности, характерными линиями люминесценции (см., напр., [18]).

Поглощение света этими комплексами может быть причиной изменений в пропускании, регистрируемых после легирования железом в атмосфере инертных газов. Отжиг в цинке приводит к введению в кристалл дополнительного цинка, который занимает положения в узлах. При этом комплексы вакансия–цинк – примеси разрушаются, и, соответственно, пропадает их поглощение. Отметим, что в [19, 20] сообщалось, что в результате отжига в газообразном цинке происходило восстановление люминесценции экситонов в кристаллах поли- и моно-ZnSe, легированных железом. Эти результаты свидетельствуют об уменьшении степени дефектности образцов в результате отжига в цинке.

Скорее всего, в результате длительного воздействия давления и магнитного поля происходят изменения в структуре или составе указанных выше комплексов. “Новые”

комплексы вакансии цинка–примесь имеют другие спектры поглощения и люминесценции. Это может приводить к наблюдаемым изменениям в спектрах поглощения и люминесценции. В результате, поглощение в диапазоне больше 540 нм пропадает. Возможно, “новые” комплексы люминесцируют в диапазоне 550 нм, что приводит к появлению сильной по интенсивности линии люминесценции 550 в части кристалла, где максимально уменьшение поглощения в диапазоне больше 540 нм. Также возможно, что эти комплексы поглощают свет в диапазоне меньше 540 нм, что приводит к увеличению поглощения в этом диапазоне. Соответственно, поглощение в диапазоне больше 540 нм пропадает. Отметим, что похожая по спектру линия люминесценции наблюдалась ранее в [14, 21]. Она связывалась с люминесценцией донорно-акцепторной пары, в состав которой входит медь (скорее в виде центра $\text{Cu}_{zn}-\text{Cu}_i$), и в качестве мелкого донора собственный дефект. Медь в кристаллах ZnSe является стандартной остаточной примесью. Мелким донором может быть вакансия цинка. Как отмечалось выше наблюдаемые в районе 766 нм и 1500 нм дополнительные линии поглощения похожи на линии поглощения кобальта в ZnSe [10]. Возможно, что их возникновение связано с диффузией кобальта из магнита в образец.

Результаты этих двух экспериментов можно рассматривать как указание на то, что цинк при отжиге в атмосфере инертных газов испаряется из кристалла, что приводит к увеличению числа дефектов кристалла, связанных с цинком и, скорее всего, связанных с недостатком цинка. Видимо, значительное увеличение “серого” поглощения можно связать с уходом цинка из образца при отжиге его в атмосфере инертных газов.

Выводы.

1. Обнаружено, что область образца № 407 ZnSe:Fe^{2+} , находившаяся в течение двух лет под действием магнитного поля и давления при комнатной температуре, изменила свои характеристики, что выразилось в изменении спектров пропускания и люминесцентных характеристик. Данные результаты показывают низкую устойчивость характеристик этих кристаллов по отношению к внешним воздействиям.

2. Показано, что за изменения пропускания в результате легирования ZnSe железом с помощью термодиффузии в атмосфере гелия в видимой и ИК-области спектра, скорее всего, отвечают ПДЦ, связанные с положением атома Zn в решетке ZnSe.

3. Появление в области обесцвечивания дополнительной линии поглощения на длине волны 766 нм, возможно, связано с контактом образца с поверхностью магнита и требует дополнительных исследований. Можно также предположить наличие примеси Co в исходном порошке железа, использовавшегося для легирования ZnSe, которая также

диффундировала в образец и проявила себя при внешнем воздействии.

Полученные результаты могут оказаться полезными для выяснения природы примесно-дефектных центров, ответственных за окрашивание образцов ZnSe при легировании их ионами Fe^{2+} . Это важно с точки зрения получения образцов ZnSe:Fe^{2+} с низкими потерями в области длин волн 3000–5000 нм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] G. Steinmeyer, J. W. Tamm, P. Fuertjes, et al., *Phys. Rev. Appl.* **19**, 054043 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.19.054043>.
- [2] D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, M. Mirov, et al., *CLEO: Science and Innovations 2015* (San Jose, California, United States, 2015). https://doi.org/10.1364/CLEO_SI.2015.SF1F.2.
- [3] С. Д. Великанов, Н. А. Зарецкий, Е. А. Зотов и др., *Квантовая электроника* **46**(1), 11 (2016). <https://doi.org/10.1070/QE2016v046n01ABEH015940>.
- [4] K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, S. Yu. Kazantsev, et al., *Laser Phys. Lett.* **11**, 085001 (2014). DOI: 10.1088/1612-2011/11/8/085001.
- [5] S. O. Leonov, T. V. Eremin, M. P. Frolov, et al., *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **51**(Suppl 2), S157 (2024). <https://doi.org/10.3103/S1068335624600529>.
- [6] А. А. Пручкина, Д. Ф. Аминев, В. В. Ушаков и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(7), 42 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068335619070078>.
- [7] А. А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 2, 39 (2004).
- [8] Н. Н. Ильичев, П. В. Шапкин, Э. С. Гулямова, Л. А. Кулевский, *Неорганические материалы* **46**(2), 149 (2010). DOI: 10.1134/S0020168510020044.
- [9] Г. А. Буфетова, Э. С. Гулямова, Н. Н. Ильичев и др., *Квантовая электроника* **45**(6), 521 (2015). <https://doi.org/10.1070/QE2016v046n01ABEH015940>.
- [10] Yu. F. Vaksman, V. V. Pavlov, Yu. A. Nitsuk, et al., *Functional Materials* **14**(4), (2007).
- [11] В. П. Калинушкин, О. В. Уваров, *ЖТФ* **86**(12), 119 (2016). DOI: 10.21883/jtf.2016.12.43925.1702.
- [12] V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, A. A. Gladilin, *J. Electron. Mater.* **47**(9), 5087 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6393-4>.

- [13] *Физика соединений AII BVI*. Под ред. А. Н. Георгобiani, М. К. Шейнкмана (М., Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986).
- [14] Г. Н. Иванова, В. А. Касиян, Д. Д. Недеогло, С. В. Опря, ФТП **32**(2), 171 (1998). <https://doi.org/10.1134/1.1187337>.
- [15] О. В. Вакуленко, В. Н. Кравченко, В. Д. Рыжиков и др., Физика и техника полупроводников **31**(10), 1211 (1997). <https://doi.org/10.1134/1.1187021>.
- [16] S. Kishida, K. Matsuoka, H. Maki, et al., Phys. Stat. Sol. (a) **109**(2), 617 (1988). <https://doi.org/10.1002/pssa.2211090230>.
- [17] Н. А. Тимофеева, Е. М. Гавришук, Д. В. Савин и др., Неорганические материалы **55**(12), 1274 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19120121.
- [18] I. Avetissov, K. Chang, N. Zhavoronkov, et al., Journal of Crystal Growth. **401**, 686 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003.
- [19] А. В. Боряков, А. А. Гладилин, Н. Н. Ильичёв и др., Оптика и спектроскопия **128**(11), 1710 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20110089.
- [20] В. П. Калинушкин, В. В. Клечковская, Ю. В. Клевков и др., Кристаллография **64**(1), 111 (2019). DOI: 10.1134/S1063774518060159.
- [21] Н. К. Морозова, Е. М. Гавришук, И. А. Каретников и др., Журнал прикладной спектроскопии **63**(5), 731 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF02606848>.

Поступила в редакцию 11 февраля 2025 г.

После доработки 1 июля 2025 г.

Принята к публикации 12 июля 2025 г.