

Оптические свойства монокристаллов ZnTe, легированных кобальтом

© Ю.Ф. Ваксман[¶], Ю.А. Ницук, В.В. Павлов, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов*, П.В. Шапкин*

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
65026 Одесса, Украина

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Получена 3 августа 2006 г. Принята к печати 30 октября 2006 г.)

Монокристаллы ZnTe:Co получены методом диффузионного легирования кобальтом. Исследованы спектры оптической плотности в области 2.4–0.38 эВ. Установлено, что при легировании кристаллов кобальтом край поглощения смещается с низкоэнергетическую область. Установлена аналогия спектров оптического поглощения кристаллов ZnTe:Co и ZnS:Co. Наблюдаемые линии поглощения ZnTe:Co объясняются оптическими переходами электронов с уровня основного состояния $^4A_2(F)$ иона Co^{2+} на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием уровни возбужденных состояний $^4T_1(P)$, $^4T_1(F)$ и $^4T_2(F)$.

PACS: 61.72.Ji, 71.55.Gs, 78.40.Fy

1. Введение

Кристаллы халькогенидов цинка, легированные кобальтом и хромом, представляют интерес как активные среды лазеров, излучающих в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне. Такие лазеры получили широкое применение в медицине, биологии и других практических областях. В настоящее время детально изучена структура спектров поглощения кристаллов ZnSe и ZnS, легированных кобальтом и хромом [1–3]. Легирование кристаллов ZnTe в процессе выращивания затруднено высокими температурами испарения кобальта и хрома по сравнению с температурами испарения цинка и теллура [4]. Поэтому более перспективными являются диффузионные методы легирования кристаллов ZnTe примесями переходных элементов.

В настоящей работе предложена методика диффузионного легирования кобальтом монокристаллов ZnTe. Представлены результаты исследования спектров оптического поглощения кристаллов ZnTe:Co в ближней и средней ИК областях спектра. Изучена и идентифицирована структура спектра оптического поглощения ZnTe:Co в ближней и средней ИК областях. Установлено, что при легировании кобальтом край поглощения кристаллов ZnTe смещается в область меньших энергий.

Цель настоящей работы — разработка методики диффузионного легирования кристаллов ZnTe кобальтом и интерпретация спектров оптического поглощения ZnTe:Co.

2. Методика эксперимента

Исследуемые кристаллы ZnTe:Co были получены путем диффузионного легирования кобальтом исходно чистых монокристаллов ZnTe. Нелегированные кристал-

лы были получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) или (100) подложке монокристаллического ZnSe. Подробное описание этого метода и основные характеристики полученных кристаллов приведены в [5]. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал возможность контакта кристалла с ее стенками. Концентрация дислокаций в полученных кристаллах не превышала 10^4 см^{-2} .

Легирование кристаллов ZnTe кобальтом осуществлялось методом термической диффузии примеси из бесконечного источника. В кварцевую ампулу загружались кристалл ZnTe, порошкообразные кобальт и теллурид цинка в соотношении 1:10. Выбор соотношения порошкообразного ZnTe и Co обусловлен тем, что при больших концентрациях кобальта происходит интенсивное травление кристалла в порошке кобальта. Отжиг кристаллов осуществлялся в эвакуированных кварцевых ампулах при температурах 1073–1123 К в течение 1–5 ч. После отжига кристаллы ZnTe:Co приобретали темно-коричневый цвет в отличие от красно-коричневого цвета нелегированных кристаллов ZnTe.

Для сравнения по аналогичной методике были получены кристаллы ZnS:Co. Температура отжига для этих кристаллов составляла 1223 К. После отжига кристаллы ZnS:Co приобретали бирюзовый цвет.

Спектры оптической плотности измерялись при помощи дифракционного спектрофотометра СФ-46, работающего в интервале энергий фотонов 4.1–1.0 эВ, и монохроматора МДР-6 с дифракционными решетками 600 и 325 штр/мм. Первая из решеток использовалась для анализа спектров поглощения в интервале энергий фотонов 1.2–0.6 эВ, а вторая — в интервале 0.6–0.3 эВ. В качестве регистратора светового потока в средней ИК области использовался PbS-фоторезистор, работающий в режиме регистрации по переменному току. Спектры оптической плотности измерялись при температурах $T = 77$ и 293 К.

[¶] E-mail: Vaksman_yu@farlep.net

3. Спектры оптической плотности кристаллов ZnTe:Co в ближней инфракрасной области

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности D кристаллов ZnTe и ZnTe:Co, полученных при разных температурах отжига. Спектры поглощения нелегированных кристаллов ZnTe характеризуются краем поглощения с энергией 2.20 эВ (рис. 1, кривая 1) при $T = 293$ К. В области энергий 2.20–0.40 эВ никаких особенностей спектров поглощения нелегированных кристаллов не обнаружено.

Легирование кристаллов кобальтом приводит к смещению края поглощения в ближнюю ИК область, о чем свидетельствует изменение окраски кристаллов. Это смещение увеличивается с ростом температуры отжига. Для кристаллов ZnTe:Co, полученных отжигом при температуре 1073 К, край поглощения характеризуется энергией 1.55 эВ (рис. 1, кривая 2), а для кристаллов ZnTe:Co, полученных отжигом при температуре 1123 К, край поглощения характеризуется энергией 1.44 эВ (рис. 1, кривая 3). Смещение края поглощения в область меньших энергий при легировании кобальтом наблюдалось также в кристаллах ZnS:Co и составило 0.52 эВ (рис. 2).

Низкоэнергетический участок спектра поглощения кристаллов ZnTe:Co характеризуется тремя линиями с энергиями максимума 1.53, 1.47 и 1.38 эВ (рис. 1, кривые 2, 3). Установлено, что с увеличением температуры отжига интенсивность этих линий существенным образом возрастает, однако их положение в спектре остается неизменным. При охлаждении кристаллов от 293 до 77 К происходит незначительное (0.03 эВ) смещение

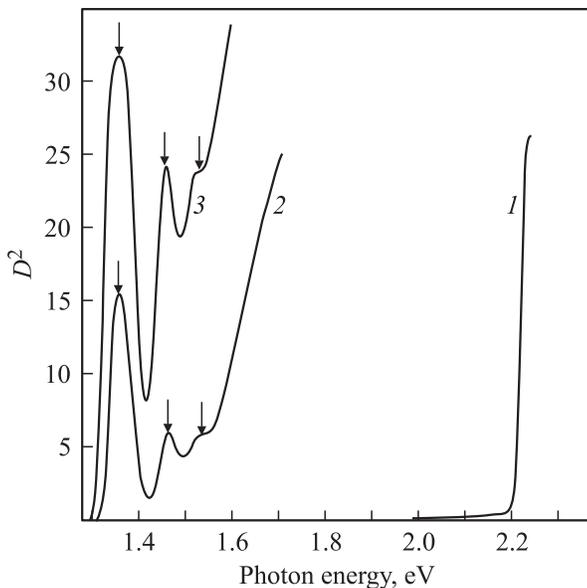


Рис. 1. Спектры оптической плотности в ближней ИК области кристаллов ZnTe (1) и ZnTe:Co, отожженных при 1073 (2) и 1123 К (3). Температура измерений 293 К.

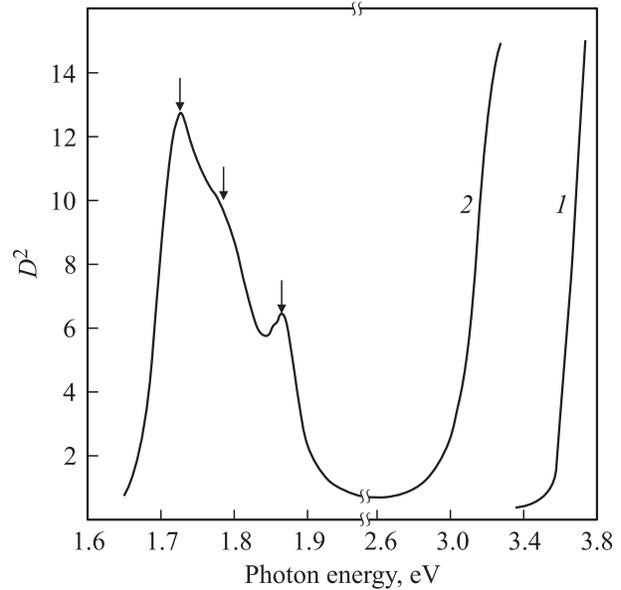


Рис. 2. Спектры оптической плотности в ближней ИК области кристаллов ZnS (1) и ZnS:Co (2). Температура измерений 293 К.

спектральных линий в область меньших энергий. В то же время край поглощения кристаллов смещается в сторону меньших энергий на 0.12 эВ.

Полученные результаты позволяют предположить, что указанные линии поглощения обусловлены внутрицентровыми оптическими переходами в пределах иона кобальта. В кристаллах ZnS:Co наблюдалась аналогичная серия линий с энергиями максимума 1.86, 1.80 и 1.73 эВ (рис. 2). Линия на 1.86 эВ наблюдалась ранее [2] и связывалась с внутрицентровыми переходами ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ иона кобальта Co_{Zn}^{2+} . Вторая и третья линии не наблюдались ранее в кристаллах ZnS:Co. Вероятно, они обусловлены переходами на расщепленные в результате спин-орбитального взаимодействия ${}^4T_1(P)$ -состояния иона кобальта. Аналогичным образом в кристаллах ZnTe:Co линия поглощения на 1.53 эВ связывается с внутрицентровыми переходами ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, происходящими в пределах иона кобальта Co_{Zn}^{2+} . Линии поглощения с максимумами при 1.47 и 1.38 эВ обусловлены переходами на расщепленные в результате спин-орбитального взаимодействия ${}^4T_1(P)$ -состояния иона кобальта.

4. Поглощение кристаллов ZnTe:Co в средней инфракрасной области

В средней ИК области наблюдалось характерное поглощение в двух диапазонах. В более высокоэнергетической области кристаллы ZnTe:Co характеризовались двумя относительно широкими линиями поглощения с максимумами при 0.73 и 0.67 эВ (рис. 3, кривая 1).

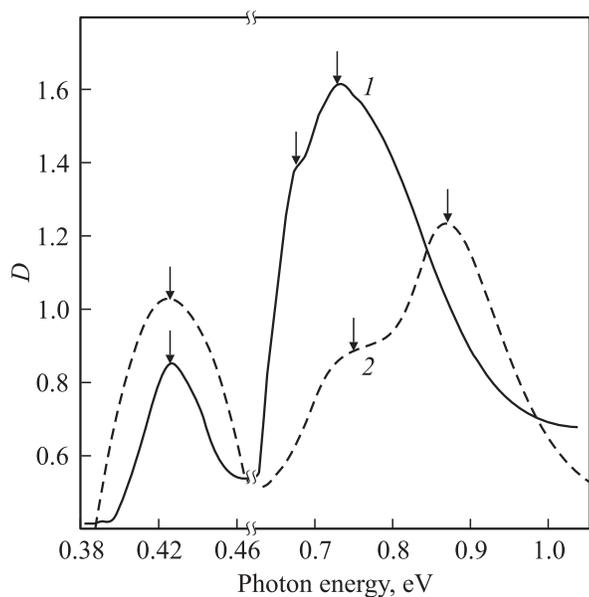


Рис. 3. Спектры оптической плотности кристаллов ZnTe:Co (1) и ZnS:Co (2) в средней ИК области. Температура измерений 293 К.

Положение этих линий поглощения не менялось с изменением температуры кристалла. В кристаллах ZnTe:Co аналогичные линии смещены по отношению к линиям ZnS:Co в сторону больших энергий на 0.09–0.13 эВ и максимумы расположены на 0.86 и на 0.73 эВ (рис. 3, кривая 2). В кристаллах ZnS:Co ранее наблюдалась полоса поглощения на 0.76 эВ [6], которая соответствует внутривозбужденному переходу из основного состояния ${}^4A_2(F)$ в возбужденное состояние ${}^4T_1(F)$ иона Co_{Zn}^{2+} . Следовательно, линия поглощения на 0.67 эВ в ZnTe:Co обусловлена аналогичным переходом ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$. Присутствие линии на 0.73 эВ в кристаллах ZnTe:Co, так же как и линии на 0.86 эВ в кристаллах ZnS:Co, очевидно, обусловлено спин-орбитальным расщеплением уровня возбужденного состояния ${}^4T_1(F)$. Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые линии поглощения кристаллов ZnTe:Co и ZnS:Co обусловлены переходами из основного состояния ${}^4A_2(F)$ в возбужденное состояние ${}^4T_1(P)$, расщепленное спин-орбитальным взаимодействием.

Смещение линий поглощения кристаллов ZnTe:Co в низкоэнергетическую область по сравнению с линиями поглощения кристаллов ZnS:Co объясняется геометрическим фактором, который учитывает изменение кристаллического поля вследствие увеличения радиуса анионов, окружающих ион Co^{2+} . Этот фактор для последовательности анионов $S \rightarrow Te$ должен приводить к смещению спектральных линий в сторону меньших энергий, что и наблюдалось в эксперименте.

В более низкоэнергетической части среднего ИК диапазона в спектрах поглощения кристаллов ZnTe:Co и ZnS:Co наблюдается единственная линия на 0.43 эВ

(рис. 3). Согласно [6], в кристаллах ZnS:Co эта линия обусловлена переходами ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ между основным состоянием и ближайшим возбужденным. Эти переходы являются резонансными и наблюдаются как в спектрах поглощения, так и в спектрах излучения. Энергия этих переходов не меняется в зависимости от материала исследуемого полупроводника. Аналогия спектров поглощения кристаллов ZnTe:Co и ZnS:Co позволяет считать, что природа оптических переходов в этих кристаллах одинакова.

5. Заключение

Приведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1) Разработана методика диффузионного легирования кристаллов ZnTe кобальтом.

2) Показано, что легирование кристаллов ZnTe кобальтом приводит к смещению края поглощения в область меньших энергий.

3) Установлена аналогия спектров поглощения кристаллов ZnS:Co и ZnTe:Co. Смещение спектральных линий поглощения в кристаллах ZnTe:Co по отношению к аналогичным линиям в кристаллах ZnS:Co обусловлено увеличением ионного радиуса анионов (S, Te).

4) Показано, что наблюдаемые линии поглощения кристаллов ZnTe:Co обусловлены оптическими переходами электронов с уровня основного состояния ${}^4A_2(F)$ иона Co^{2+} на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием уровни возбужденных состояний ${}^4T_1(P)$, ${}^4T_1(F)$ и ${}^4T_2(F)$.

Список литературы

- [1] Ching-Hua Su, Shari Feth, M.P. Volz, R. Matyi, M.A. George, K. Chattopadhyay, A. Burger, S.L. Lehoczky. *J. Cryst. Growth*, **207** (1–2), 35 (1999).
- [2] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, Т.П. Суркова, М.В. Чукичев, М.П. Кулаков. *Опт. и спектр.*, **62** (4), 805 (1987).
- [3] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. *ФТП*, **40** (7), 815 (2006).
- [4] Ю.Г. Садофьев, М.В. Коршков. *ФТП*, **36** (5), 525 (2002).
- [5] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. *J. Cryst. Growth*, **159**, 181 (1996).
- [6] A.P. Radlinski. *Phys. Status Solidi B*, **86**, 41 (1978).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of ZnTe single crystals doped with cobalt

Yu.F. Vaksman, Yu.A. Nitsuk, V.V. Pavlov, Yu.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin**

Mechnikov National University,
65026 Odessa, Ukraine

* Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract ZnTe:Co single crystals were obtained using diffusion-related doping with cobalt. Spectra of optical density in the region of 2.4–0.38 eV were investigated. It is shown, that at cobalt doping crystals the absorption edge has been displaced in low energy region. Analogy of ZnTe:Co and ZnS:Co crystals optical absorption spectra has been established.

ZnTe:Co absorption lines observed are explained to be caused by electron optical transitions from Co^{2+} ion basic level $^4A_2(F)$ to the excited $^4T_1(P)$, $^4T_1(F)$ and $^4T_2(F)$ levels splitted due to spin-orbital interaction.