

Оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов ZnSe : Ti

© Ю.А. Ницук, Ю.Ф. Ваксман

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082 Одесса, Украина

E-mail: nitsuk@onu.edu.ua

(Получена 16 августа 2016 г. Принята к печати 29 сентября 2016 г.)

Проведены исследования спектров фотопроводимости и фотолюминесценции кристаллов ZnSe : Ti в видимой и ИК-областях спектра. Установлено, что высокотемпературная примесная фотопроводимость кристаллов ZnSe : Ti обусловлена оптическими переходами электронов с основного состояния $^3A_2(F)$ на высокоэнергетические возбужденные состояния с последующим термическим переходом электронов в зону проводимости. Эффективное возбуждение внутрицентральной люминесценции кристаллов ZnSe : Ti осуществляется светом из области собственного поглощения ионов Ti^{2+} .

DOI: 10.21883/FTP.2017.05.44413.8388

1. Введение

Кристаллы селенида цинка, легированные переходными металлами, получили широкое применение в качестве материалов для активных сред и пассивных затворов лазеров среднего ИК-диапазона. Наиболее исследованными из этой группы являются кристаллы ZnSe : Cr и ZnSe : Fe, на основе которых реализована эффективная лазерная генерация [1,2]. Кристаллы ZnSe : Ti являются менее изученными по сравнению с другими кристаллами селенида цинка, легированными переходными элементами. Имеющиеся по этим кристаллам данные ограничиваются исследованиями парамагнитных свойств [3] и оптических свойств в средней ИК-области [4]. Одновременно с этим, расчеты, выполненные в работе [4], свидетельствуют о широком спектре энергетических состояний иона Ti^{2+} в кристаллах халькогенидов цинка. В связи с этим, исследования оптического поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости кристаллов ZnSe : Ti являются актуальными.

В данной работе исследована и идентифицирована структура спектров оптического поглощения, люминесценции и фотопроводимости кристаллов ZnSe : Ti в видимой и ИК-областях спектра. Показано наличие полос оптического поглощения, люминесценции и фотопроводимости, обусловленных присутствием примеси титана.

Цель данной работы заключается в идентификации спектров оптического поглощения, люминесценции и фотопроводимости кристаллов ZnSe : Ti в видимой и ИК-областях.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы были получены методом диффузионного легирования титаном исходно чистых монокристаллов ZnSe. Нелегированные кристаллы были получены методом свободного роста на подложке монокристаллического ZnSe, ориентированной в плоскости (111). Преимуществом диффузионного легирования является возможность получать заданные концентрации

примеси и профиля легирования. Легирование кристаллов осуществлялось путем диффузии примеси из напыленного на поверхность кристалла металлического слоя титана в атмосфере He + Ar. Кристаллы отжигались при температурах 1170–1320 К. Длительность диффузионного процесса составляла 5 ч. После отжига кристаллы ZnSe : Ti приобретали светло-коричневый цвет в отличие от желто-зеленого цвета нелегированных образцов.

Спектры оптической плотности измерялись при помощи монохроматора МДР-6 с использованием дифракционных решеток 1200, 600 и 325 штр/мм. Первая из решеток использовалась для анализа спектров поглощения в интервале энергий фотонов 3–1.2 эВ, вторая — в интервале 1.2–0.6 эВ, а третья — в интервале 0.6–0.3 эВ. В качестве регистратора светового потока в видимой области спектра использовался фотоумножитель ФЭУ-100, в ИК-области — фототранзистор ФР-1П, работающий в режиме регистрации по переменному току. Спектры оптической плотности измерялись при температурах 77 и 300 К.

Спектры фотолюминесценции в видимой и ближней ИК-областях измерялись с помощью призматического спектрографа ИСП-51. Регистрация излучения проводилась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100. Возбуждение люминесценции осуществлялось светодиодами Edison Opto Corporation с энергией квантов в максимуме излучения 3.1, 2.69 эВ и азотным импульсным лазером ИЛГИ-503 с энергией квантов 3.74 эВ. Для регистрации спектров фотолюминесценции в средней ИК-области использовался монохроматор МДР-6 с использованием дифракционных решеток 600 и 325 штр/мм. В качестве регистратора ИК-излучения использовался фототранзистор ФР-1П, работающий в режиме регистрации по переменному току.

Спектры фотопроводимости измерялись с использованием монохроматора МУМ-2 с дифракционной решеткой 1200 штр/мм. Источником света служила галогеновая лампа. Мощность светового потока лампы поддерживалась постоянной на различных длинах волн. Для исследования фотопроводимости на кристаллы наноси-

лись омические индиевые контакты. Вжигание индия осуществлялось при температуре 600 К с использованием вакуумной установки ВУП-4.

3. Анализ спектров оптической плотности

Спектры оптической плотности нелегированных кристаллов ZnSe при 77 К характеризуются краем поглощения с энергией 2.82 эВ. В области 2.75–2.80 эВ наблюдается полоса поглощения, обусловленная экситонами, испытывающими неупругое экситон-экситонное взаимодействие [5]. В области 0.40–2.6 эВ никаких особенностей спектров поглощения нелегированных кристаллов не обнаружено.

Легирование кристаллов титаном приводит к смещению края поглощения в сторону меньших энергий. Это смещение увеличивается с ростом температуры отжига. В табл. 1 приводятся величины смещения ширины запрещенной зоны (ΔE_g) кристаллов ZnSe, легированных титаном. По величине смещения ширины запрещенной зоны рассчитывались концентрации титана в исследуемых кристаллах (см. табл. 1). Для расчета использовалось соотношение, используемое ранее для расчета концентрации примесей переходных металлов в кристаллах ZnSe [6]. Максимальное значение концентрации титана составило $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в кристаллах, полученных при 1320 К. Данное значение концентрации на 2 порядка выше, чем в кристаллах, легированных титаном в процессе выращивания [7].

В видимой области спектры оптической плотности кристаллов ZnSe : Ti характеризуются серией слабо разрешимых линий (рис. 1). Поглощение света в этой области увеличивается с ростом концентрации титана. В спектре поглощения слабо легированных кристаллов ZnSe : Ti с концентрацией титана $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре измерений 77 К выделяются шесть линий поглощения: 1.80, 1.85, 2.14, 2.35, 2.56, 2.63 эВ (рис. 1, кривая 1). При увеличении степени легирования положение этих линий не менялось (рис. 1, кривые 2, 3). Исследования оптической плотности в температурном диапазоне 77–300 К показали, что положение этих линий не менялось. Таким образом, указанные линии

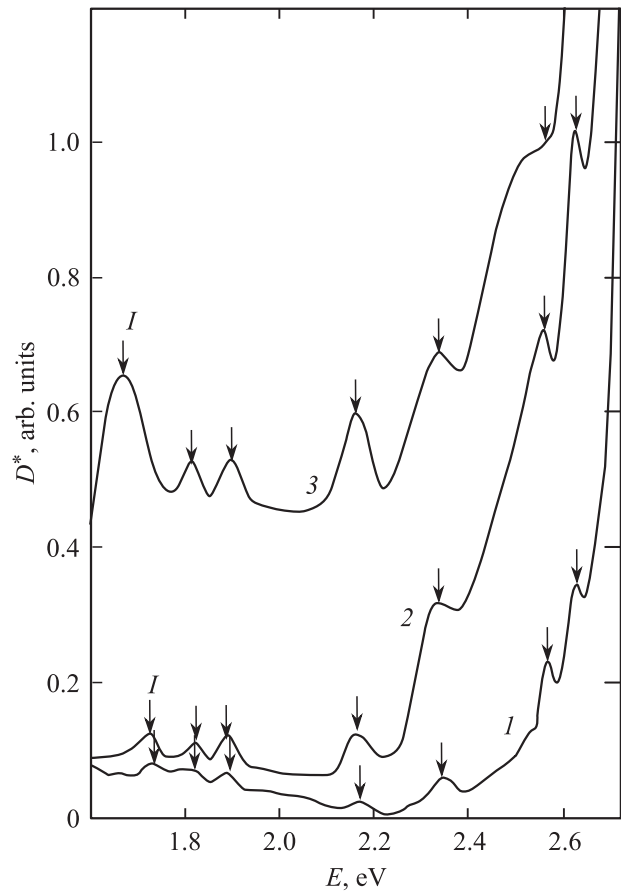


Рис. 1. Спектры оптической плотности в видимой области кристаллов ZnSe : Ti. Образцы: 2 (1), 4 (2) и 5 (3). $T_{\text{exp}} = 77 \text{ К}$.

поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами. Такое поведение линий поглощения также свидетельствует об их внутрицентральной природе. В табл. 2 приведены энергии оптических переходов в пределах иона Ti^{2+} и их идентификация. Эта таблица построена на основе наших экспериментальных результатов и расчетов энергетических состояний иона Ti^{2+} в ZnSe, выполненных по диаграммам Танабе–Сугано [8]. Для расчетов были использованы параметры кристаллического поля $\Delta = 3750 \text{ см}^{-1}$ и $B = 700 \text{ см}^{-1}$, полученные в работе [4]. Видно, что имеет место хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных результатов.

С увеличением концентрации титана до 10^{19} см^{-3} в спектрах оптической плотности кристаллов ZnSe : Ti отчетливо проявляется линия поглощения на 1.72 эВ (I-полоса). С увеличением концентрации примеси титана до $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ данная полоса поглощения смещается в область меньших энергий на 60 мэВ (рис. 1, кривая 3). Величина смещения совпадает с изменением ширины запрещенной зоны в этих кристаллах (см. табл. 1). При увеличении температуры от 77 до 300 К I-полоса смещается в область меньших энергий на 140 мэВ. Такое смещение соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны селенида цинка. Согласно

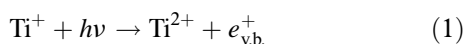
Таблица 1. Оптические характеристики кристаллов ZnSe : Ti в области края поглощения

№ образца	Тип кристалла	$E_g, \text{эВ}$	$E_g, \text{мэВ}$	$N, \text{см}^{-3}$
1	ZnSe исходный	2.82	—	—
2	ZnSe : Ti, отжиг 1170 К	2.79	30	$7 \cdot 10^{17}$
3	ZnSe : Ti, отжиг 1220 К	2.77	50	$4 \cdot 10^{18}$
4	ZnSe : Ti, отжиг 1270 К	2.75	70	10^{19}
5	ZnSe : Ti, отжиг 1320 К	2.69	130	$6 \cdot 10^{19}$

Таблица 2. Оптические и фотоэлектрические переходы в кристаллах ZnSe : Ti

№	Переход	$E_{\text{abs}}^{\text{exp}}$, эВ	$E_{\text{abs}}^{\text{th}}$, эВ	E_{PL} , эВ	E_{PA} , эВ
1	${}^3A_2(F) + h\nu \rightarrow {}^2E(D) + e_{\text{c.b.}}^-$	—	—	—	2.43
2	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^1T_2(G)$	2.63	2.67	—	—
3	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^1E(G)$	2.56	2.62	2.53	—
4	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^1T_1(G)$	2.35	2.34	2.29	2.35
5	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^1A_1(G)$	2.14	2.16	2.11	2.14
6	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^3T_1(P)$	1.85	1.86	1.82	1.85
7	${}^4T_1(F) + h\nu \rightarrow {}^3A_2(F) + p_{\text{v.b.}}$	1.72	1.72	—	—
8	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^1T_2(D)$	1.80	1.82	1.77	1.79
9	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^1E(D)$	1.38	1.39	1.36	—
10	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^3T_1(F)$	0.76	0.76	0.7	—
11	${}^3A_2(F) \rightleftharpoons {}^3T_2(F)$	0.46	0.44	—	—

данным работы [3], I -полоса поглощения может быть обусловлена фотоионизацией иона Ti^+ :



Оптическое поглощение в ИК-области кристаллов ZnSe, легированных титаном, характеризуется линиями поглощения на 0.46, 0.76 и 1.38 эВ (рис. 2). Изменения степени легирования и температуры кристаллов не

оказывало существенного влияния на положение данных линий поглощения, что является подтверждением их внутрицентральной природы. Согласно выполненным расчетам (см. табл. 2), первые две линии поглощения обусловлены переходами из основного ${}^3A_2(F)$ состояния иона Ti^{2+} в близлежащие возбужденные состояния ${}^3T_2(F)$ и ${}^3T_1(F)$. Третья линия обусловлена переходами ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^1E(D)$. Линия поглощения на 0.76 эВ наблюдалась ранее в работе [3].

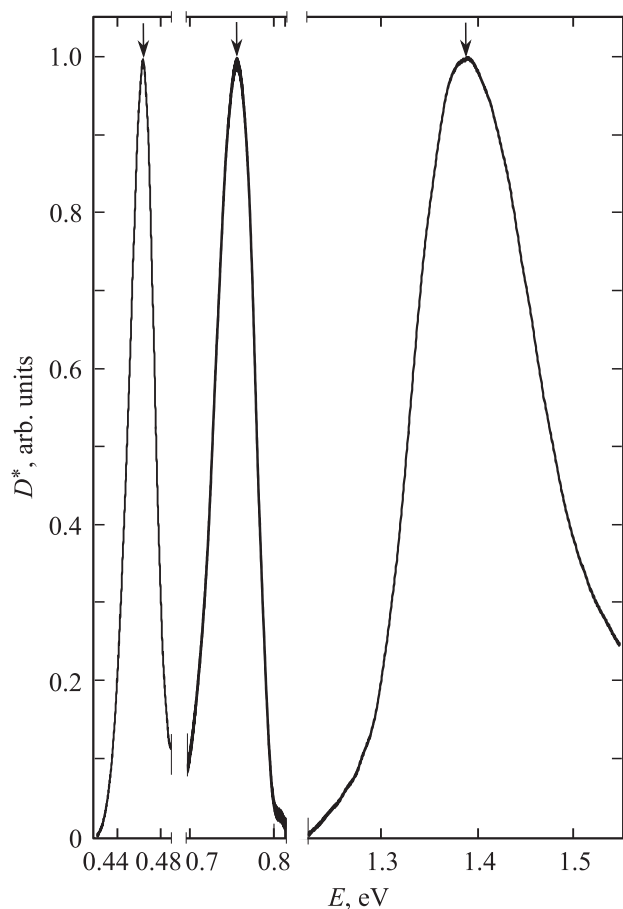


Рис. 2. Спектры оптической плотности в ИК-области кристаллов ZnSe : Ti. $T_{\text{exp}} = 77$ К.

4. Исследование люминесценции кристаллов ZnSe : Ti

Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe : Ti при $T = 77$ К характеризуются серией линий излучения на 0.7, 1.36, 1.77, 1.82, 2.11, 2.29 и 2.53 и 2.72 эВ (рис. 3). Интенсивность первых семи линий излучения увеличивалась с увеличением концентрации титана, а их спектральное положение оставалось неизменным. Такое поведение характерно для линий внутрицентрального излучения.

Как видно из табл. 2, наблюдаемые линии излучения коррелируют с исследованными линиями поглощения. Величина стокового смещения линий люминесценции относительно соответствующих линий поглощения составляет 20–40 мэВ.

Линия излучения в области 2.72 эВ наблюдалась нами ранее и обуславливалась наличием экситонов, связанных на нейтральных вакансиях цинка [5].

Установлено, что относительная интенсивность линий внутрицентральной люминесценции ZnSe : Ti существенным образом зависит от энергии квантов возбуждающего света. Свечение с наименьшей интенсивностью возбуждается лазером с энергией квантов 3.74 эВ. Максимальная интенсивность излучения достигается при возбуждении светодиодами с $E_{\text{ex}} = 3.1$ и 2.69 эВ (рис. 4, кривые 2, 3). Это свидетельствует о том, что зонное возбуждение примесной люминесценции кристаллов ZnSe : Ti является малоэффективным. При изме-

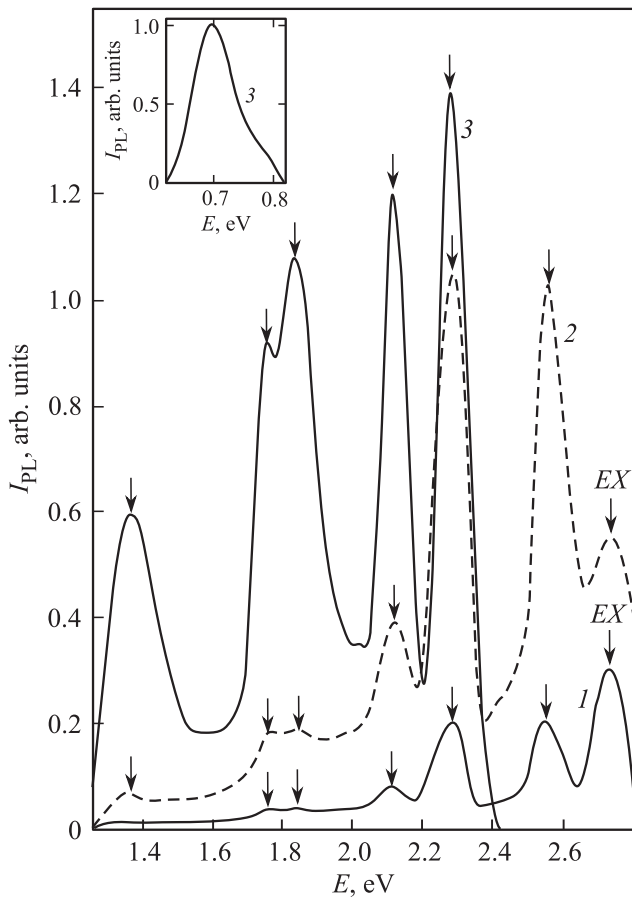


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe : Ti. $E_{exp} = 3.74$ (1), 3.1 (2) и 2.69 эВ (3). $T_{exp} = 77$ К. На вставке — ИК-люминесценция при $E_{exp} = 2.69$ эВ.

нении энергии квантов возбуждающего света положение максимумов полос излучения не менялось.

5. Анализ спектров фотопроводимости

Нелегированные кристаллы ZnSe характеризовались одной полосой фотопроводимости с максимумом на 2.68 эВ при 300 К. Эта полоса обусловлена межзонными оптическими переходами. При легировании титаном происходит смещение этой полосы в область меньших энергий. Величина этого смещения возрастает с увеличением концентрации титана и совпадает с изменением ширины запрещенной зоны, определенным по спектрам оптического поглощения (см. табл. 1).

Легирование титаном приводит к появлению дополнительных полос фотопроводимости в области энергий световых квантов 1.6–2.5 эВ (рис. 4, кривые 2, 3). Интенсивность этих полос возрастает с увеличением концентрации титана. Можно выделить полосы 1.79, 1.85, 2.14, 2.35 и 2.43 эВ.

На рис. 4 представлены результаты исследований спектров фотопроводимости при различных темпера-

турах. При $T = 77$ К во всех исследуемых кристаллах наблюдается только одна полоса межзонной фотопроводимости (рис. 4, кривая 1). При температурах 300 К и выше наблюдаются спектры примесной фотопроводимости (рис. 4, кривые 2, 3).

При увеличении температуры от 300 до 400 К (рис. 4, кривая 3) полоса на 2.43 эВ (I_1 -полоса) смещается в область меньших энергий на 100 мэВ. Такое смещение соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны ZnSe. Остальные полосы примесной фотопроводимости не меняют свое положение с ростом температуры, что свидетельствует о внутрицентровом характере этих переходов. Кроме того, положение внутрицентровых полос хорошо совпадает с полосами оптического поглощения (см. табл. 2). Это свидетельствует о том, что указанные полосы фотопроводимости обусловлены теми же оптическими переходами, что и оптическое поглощение.

Процесс фотопроводимости в исследуемых кристаллах происходит следующим образом. I_1 -полоса обусловлена оптическими переходами из основного состояния $^3A_2(F)$ иона Ti^{2+} в зону проводимости (см. табл. 2). Соответствующие процессы можно представить следу-

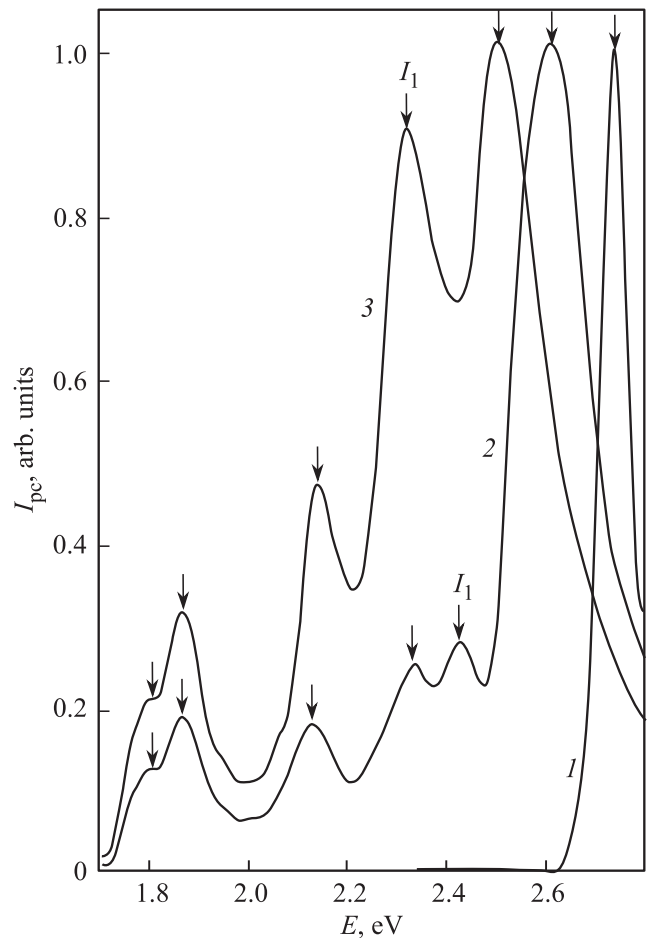
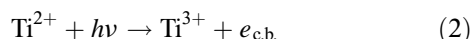


Рис. 4. Спектры фотопроводимости кристаллов ZnSe : Ti. $T_{exp} = 77$ (1), 300 (2) и 400 К (3).

ющим образом:



Сравнение энергии максимума этой полосы фотопроводимости 2.43 эВ с энергией максимума полосы собственной фотопроводимости, равной 2.61 эВ для кристаллов Ti с концентрацией 10^{19} см^{-3} , позволяет заключить, что уровень основного состояния иона Ti^{2+} располагается на 180 мэВ выше потолка валентной зоны.

Остальные полосы фотопроводимости образуются благодаря двухстадийному процессу. Сначала происходят внутрицентровые оптические переходы электронов из основного состояния ${}^3A_2(F)$ на более высокие возбужденные энергетические уровни иона Ti^{2+} (табл. 2). Затем происходит тепловой переход электронов из уровней возбужденных состояний в зону проводимости.

6. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано, что высокотемпературная длинноволновая фотопроводимость кристаллов ZnSe : Ti обусловлена внутрицентровыми оптическими переходами, происходящими в пределах ионов Ti^{2+} с последующими тепловыми переходами электронов с уровней возбужденных состояний Ti^{2+} в зону проводимости.

2. Определена глубина залегания уровня основного состояния ${}^3A_2(F)$ иона Ti^{2+} , который располагается на 180 мэВ выше потолка валентной зоны.

3. Установлено, что легирование титаном приводит к появлению серии линий излучения в видимой области спектра. Обнаруженные полосы люминесценции кристаллов ZnSe : Ti являются результатом внутрицентровых переходов в ионе Ti^{2+} .

Список литературы

- [1] V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, D.V. Badikov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, A.A. Voronov. *IEEE J. Quant. Electron.*, **42** (9), 907 (2006).
- [2] I.T. Sorokina, E. Sorokin, S.B. Mirov, V.V. Fedorov, V. Badikov, V. Panyutin, K. Schaffers. *Optics Lett.*, 2002, **27**, 1040 (2002).
- [3] J. Dziesiaty, P. Peka, M.U. Lehr, A. Klimakow. *Phys. Rev. B*, **49** (24), 17011 (1994).
- [4] H.F. Li, H.Q. Wang, X.Y. Kuang. *Sci. China Phys.*, **54** (10), 1796 (2011).
- [5] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин. *ФТП*, **35** (8), 920 (2001).
- [6] Ю.А. Ницук. *ФТП*, **48** (2), 152 (2014).
- [7] A. Klimakow, J. Dziesiaty, J. Korostelin. *Adv. Functional Mater.*, **3**, 253 (1994).
- [8] Дж. Хьюи. *Неорганическая химия* (М., Химия, 1987) с. 625 [Пер. с англ.: James E. Huheey. *Inorganic chemistry*, (N.Y., Harper and Row, 1983)].

Редактор А.Н. Смирнов

Optical and photoelectric properties of ZnSe:Ti crystals

Yu.A. Nitsuk, Yu.F. Vaksman

Odessa I.I. Mechnikov National University,
65082 Odessa, Ukraine

Abstract The photoconductivity and photoluminescence of ZnSe : Ti crystals in the visible and IR-region of spectrum are investigated. It is shown that high-temperature impurity photoconductivity of ZnSe : Ti crystals is caused by the optical transitions of electrons from the basic state ${}^3A_2(F)$ to excited high-energy levels of Ti^{2+} ion with their subsequent thermal activation in the conduction band. The photoconductivity line conditioned by the photoionization of Ti impurity is founded. The effective excitation of ZnSe : Ti crystals intracenter luminescence is carried out by the light from the own absorption range of Ti^{2+} ions.