

02

Катодолуминесценция ZnSe : Fe в средней инфракрасной области спектра

© М.В. Чукичев¹, В.П. Чегнов², Р.Р. Резванов³, О.И. Чегнова²,
В.П. Калинушкин⁴, А.А. Гладылин⁴

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
119991 Москва, Россия

² НИИ Материаловедения,
124460 Москва, Зеленоград, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

⁴ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail:

Поступила в редакцию 06.03.2018 г.

В окончательной редакции 25.09.2018 г.

Исследованы зависимости интегральной интенсивности и кинетики катодолуминесценции (КЛ) кристаллов ZnSe:Fe в средней ИК области спектра от концентрации железа от 0.01 до 14 wt.% в температурном диапазоне от 78 до 300 К. Установлено, что максимальная интенсивность катодолуминесценции в ZnSe:Fe в средней ИК области спектра наблюдается при концентрации Fe около 2 wt.% при комнатной температуре и около 0.8–1 wt.% при температуре жидкого азота. Дальнейший рост концентрации железа приводит к уменьшению времени спада интенсивности КЛ.

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47192.67-18

Введение

Кристаллы селенида цинка, легированные железом (ZnSe:Fe), используются в качестве активной среды перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона 3.6–5 μm [1]. К настоящему времени достигнуты рекордные генерационные характеристики ZnSe:Fe-лазеров при оптической накачке газоразрядными и Er:YAG-лазерами на фториде водорода [2–8]. Однако создание малогабаритных лазерных систем с использованием таких методов накачки в настоящее время сдерживается большими габаритами и весом используемых систем возбуждения. В последние годы идет поиск других путей создания инверсной населенности ионов железа — например, потоком электронов с энергией несколько килоэлектронвольт (катодолуминесценция). По мнению авторов, накачка электронным пучком, несмотря на меньшую эффективность по сравнению с фотовозбуждением, является реальным путем создания действительно малогабаритных лазерных систем среднего ИК диапазона из-за неоспоримого преимущества по габаритам и весу систем возбуждения электронным пучком. В работе [9] впервые были исследованы спектральные характеристики катодолуминесценции (КЛ) диффузионных структур ZnSe:Fe в среднем ИК диапазоне (3.6–4.4 μm) при облучении потоком электронов с энергией 40 keV. Показано, что спектр КЛ в этом диапазоне совпадает со спектром люминесценции при оптической накачке и обусловлен излучательным переходом между уровнями внутритрионных состояний 5T_2 и 5E ионов железа

Fe^{2+} [10]. Поскольку механизмы возбуждения фото- и катодолуминесценции имеют существенные различия (при катодном возбуждении имеют место переходы зона-зона и возбуждение всего ансамбля заполненных энергетических уровней, тогда как при фотовозбуждении возможно селективное возбуждение уровней с определенной энергией), оптимальные концентрации ионов Fe могут быть различными для разных способов возбуждения.

В настоящей работе исследовано влияние концентрации железа и температуры измерения на интенсивность КЛ ZnSe:Fe и кинетику ее спада в средней ИК области спектра (3.4–4.5 μm) для оптимизации условий получения эффективной люминесценции ZnSe:Fe при катодном возбуждении.

Экспериментальная часть

Подготовка образцов для измерений

Эксперименты по изучению КЛ проводились на пластинах селенида цинка, легированных железом методом термодиффузии при температуре 950 °С. Исходные пластины ZnSe, в которые проводилась диффузия Fe, были вырезаны из слитков, выращенных из расплава методом Бриджмена в графитовых тиглях под давлением высококичистого аргона 100 atm. Материалом загрузки являлся CVD-ZnSe с содержанием 99.9996 wt.% ZnSe, что, как показал ICP-МС-анализ [11], обеспечивало получение слитка с 99.9992 wt.% ZnSe.

Поверхностная концентрация Fe в диффузионных структурах $ZnSe:Fe$ определялась рентгенофлуоресцентным методом в пятне диаметром 1.5 mm с помощью спектрометра Мистраль М-1 фирмы Bruker. Предел обнаружения примесей составляет 0.01 wt.%. Необходимо отметить, что с помощью рентгенофлуоресцентного метода определяется полное содержание каждого элемента независимо от формы его нахождения в матрице (нейтральные атомы, ионы во всех видах зарядового состояния и др.).

Для определения влияния концентрации Fe на интенсивность КЛ и кинетику ее спада из центральной области пластины $ZnSe$ толщиной 2.0 mm с поверхностной концентрацией Fe 14 wt.% были вырезаны 12 соседних образцов размером 5×5 mm. Удаляя механическим шлифованием разное количество материала с поверхности легирования, была приготовлена серия образцов с разным содержанием железа. Толщина слоя, обогащенного Fe (до концентрации менее 0.01 wt.%) составляла $150 \mu m$. Удаление материала проводилось с периодическим контролем концентрации железа по поверхности образцов так, чтобы стандартное отклонение пяти измерений концентрации (в центре квадратного образца и по его четырем углам) не превышало 0.05. После механической обработки поверхность изучаемых образцов только отмывалась и не подвергалась дополнительной химической обработке, чтобы стехиометрия в приповерхностной области у образцов с разной концентрацией Fe, по возможности, сохранялась. Поверхность образца с концентрацией железа 14 wt.% никакой дополнительной обработке не подвергалась.

Методика измерений катодолюминесценции

Катодолюминесценцию кристаллов возбуждали импульсной электронной пушкой при энергии ускоренных электронов 36 keV, средняя глубина проникновения электронов в образец составляет $\approx 4 \mu m$. Учитывая, что при исследовании ток пучка электронов в импульсе варьировали в диапазоне от 0.01 до 0.2 A, диаметр пучка составлял 5 mm, средняя скорость генерации электронно-дырочных пар в возбуждаемом слое составляет $10^{24} - 10^{26}$ pair $cm^{-3}s^{-1}$ (с учетом длительности импульса примерно 100 ns генерировалось порядка $10^{17} - 10^{19}$ pair cm^{-3}). Образцы устанавливались в криостат. Облучение электронами и наблюдение люминесценции производилось под углом 45° к поверхности образца. Излучение КЛ выводилось из камеры через окно из CaF_2 и фокусировалось коллиматором из двух линз (CaF_2) на входное окно приемника PDMM42NB чувствительностью в интервале $2.9 - 5.2 \mu m$ (производство ООО „ИОФФЕЛЕД“). Таким образом, регистрировалось все излучение в этом спектральном диапазоне. Приемник и усилитель на интегральной схеме имеют временное разрешение не более 20 ns. Наблюдение формы импульса КЛ производилось с помощью осциллографа марки Tektronix TDS-2014B. Интенсивность КЛ

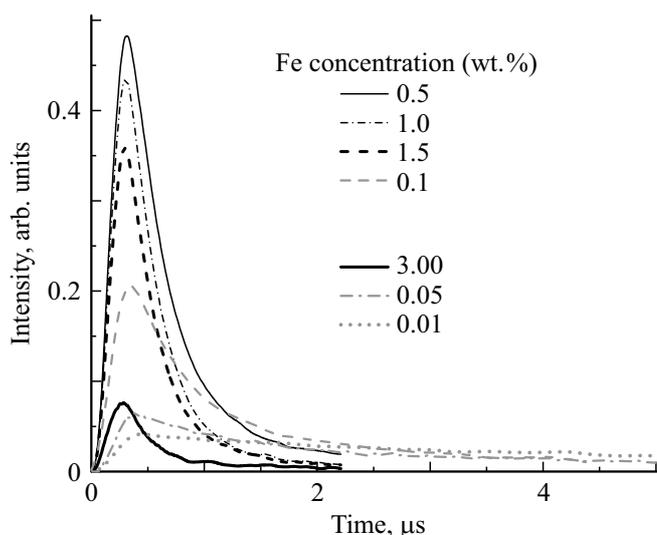


Рис. 1. Кинетика импульсов КЛ при $T = 77$ К.

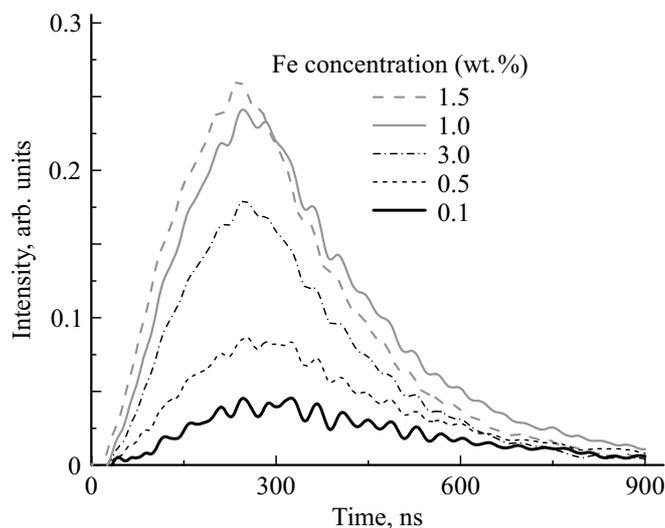


Рис. 2. Кинетика импульсов КЛ при $T = 300$ К.

определялась по максимуму сигнала на осциллографе. Снятие зависимостей происходило при одинаковых характеристиках потока электронов.

Во многих случаях наблюдаемые кривые затухания КЛ имеют неэкспоненциальный характер: после резкого уменьшения интенсивности следует продолжительный пологий спад (рис. 1). За время спада интенсивности люминесценции принималось время, за которое интенсивность излучения уменьшалась в 3 раза.

Результаты и обсуждение

На рис. 1,2 приведены осциллограммы сигнала КЛ для различных концентраций железа в диапазоне 0.01–3 wt.%. На рис. 3 показана зависимость интенсивности внутрицентральной люминесценции от концен-

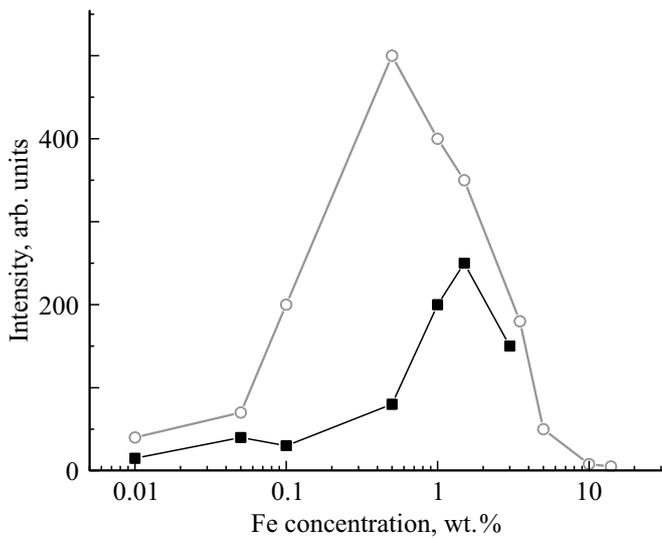


Рис. 3. Зависимость интенсивности средневолновой ИК КЛ от концентрации железа при $T = 77$ (кружки), 300 К (квадраты).

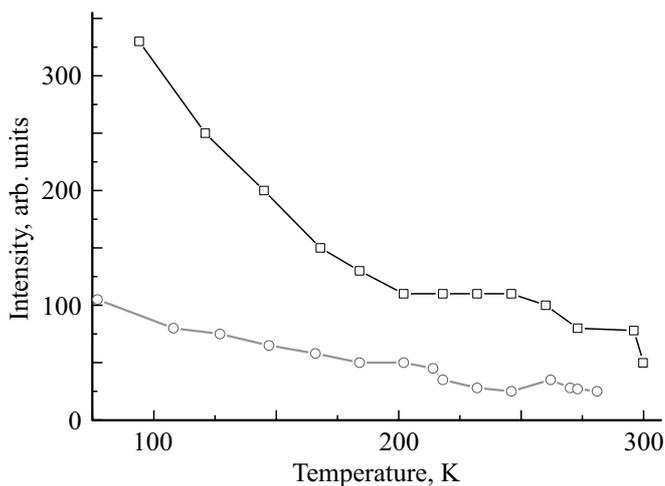


Рис. 4. Зависимость интенсивности средневолновой ИК КЛ от температуры для двух образцов с концентрацией железа 1 (кружки) и 0.05 wt.% (квадраты).

трации железа в образцах при комнатной и азотной температурах. На этих зависимостях можно выделить следующие характерные участки интервалов концентраций:

– 0.01 – 0.05 wt.%. В этих образцах регистрируются близкие интенсивности КЛ: при азотной температуре они в 2 – 3 раза больше, чем при комнатной. Времена спада люминесценции при комнатной и азотной температурах отличаются на порядок — от сотен наносекунд до нескольких микросекунд. Начинается уменьшение времени жизни при увеличении концентрации железа.

– 0.05 – 2 wt.%. В этих образцах наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции как при температуре жидкого азота, так и при комнатной температуре (при комнатной температуре кривая роста несколько сдви-

нута в область более высоких концентраций железа). Одновременно наблюдается резкое уменьшение времени спада интенсивности КЛ при азотных температурах, которое приближается к значениям времени спада при комнатных температурах.

– 2 – 15 wt.%. В этих образцах наблюдается резкое уменьшение интенсивности люминесценции, времена спада несколько уменьшаются, но остаются сопоставимыми с наблюдаемыми на предыдущих образцах.

На рис. 4 приведена температурная зависимость интенсивности внутрицентральной КЛ. Для всех концентраций железа интенсивность КЛ при азотной температуре в несколько раз больше интенсивности при комнатной, что обусловлено увеличением с ростом температуры скорости безызлучательных каналов рекомбинации. С ростом температуры интенсивность КЛ уменьшается по закону, отличному от экспоненциального. Для образцов с низкой концентрацией интенсивность изменяется сильнее, чем для образцов с более высокой концентрацией.

Полученные результаты для образцов с концентрацией железа 0.01 – 0.05 wt.% частично коррелируют с результатами при оптическом возбуждении ионов железа [10,12]. И в том, и в другом случаях при увеличении температуры наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции и резкое уменьшение времени ее спада. Форма импульсов люминесценции при оптическом возбуждении образцов $ZnSe:Fe$ с максимальной концентрацией Fe, равной $3 \cdot 10^{19}$ и $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, также не описывается экспонентой, и наблюдается уменьшение времени спада люминесценции при увеличении концентрации железа. Различие состоит в том, что при оптической накачке время спада, определенное по экспоненциальной части импульса люминесценции, существенно больше (порядка $40 \mu\text{s}$), чем регистрируемое в настоящей работе по неэкспоненциальному участку. Однако необходимо отметить, что при временах задержки больше $5 \mu\text{s}$, т.е. после участка неэкспоненциального спада (рис. 2), интенсивность КЛ образцов мала, что делает невозможной обработку сигнала.

Наблюдаемую в настоящей работе люминесценцию $ZnSe:Fe$ можно объяснить на основе двух механизмов: 1) каскадной рекомбинацией неравновесных носителей заряда, образовавшихся в результате облучения $ZnSe$ потоком электронов, через ионы железа с возможным участием в этих процессах примесно-дефектных центров (например, как в легированных кобальтом и железом кристаллах $ZnSe$ [13]); 2) релаксацией ионов железа после перехода электронов из основного состояния 5E в возбужденные в результате ударной ионизации самих ионов железа или ближайших к ним атомов.

Объяснение наблюдаемого эффекта в рамках обеих гипотез наталкивается на определенные трудности. Понятно, что в обеих моделях интенсивность люминесценции может увеличиваться при увеличении концентрации ионов железа — либо за счет увеличения вероятности захвата ионом железа неравновесных носителей заряда

(в первой модели), либо за счет увеличения вероятности столкновения электрона с ионом железа (во второй модели). Однако эти зависимости должны носить характер, близкий к линейному, что противоречит экспериментальным результатам. Уменьшение времени спада не находит объяснения в рамках таких предположений. По-видимому, в целом трудно объяснить изменение времени излучательного перехода между уровнями внутрицентровых состояний 5T_2 и 5E ионов железа Fe^{2+} без изменения состояния самого иона. Возможно, при больших концентрациях ионы железа начинают взаимодействовать друг с другом, и это может приводить к изменениям в механизме релаксации возбужденных ионов железа.

Выводы

При концентрациях железа более 0.1 wt.% в ZnSe:Fe при катодном возбуждении, по-видимому, происходит изменение механизма передачи возбуждения ионам железа, связанное с изменением состояния железа в исследуемых образцах.

Максимальная интенсивность КЛ в средней ИК области спектра в ZnSe:Fe наблюдается при концентрации Fe около 2 wt.% при комнатной температуре и около 0.8–1 wt.% при температуре жидкого азота.

Настоящая работа выполнена в соответствии с Программой Президиума РАН „Фундаментальные основы прорывных технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности“ (проект „Исследование возможности создания высокоэффективных лазеров ИК диапазона (4–5 μm) на основе кристаллов ZnSe, легированных железом, при ударном возбуждении ионов активатора горячими электронами“).

Список литературы

- [1] Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A. et al. // IEEE J. Quant. Electron. 2006. V. 42. P. 907.
- [2] Ильичев Н.Н., Данилов В.П., Калинушкин В.П. // Квант. электрон. 2008. Т. 38. С. 95.
- [3] Великанов С.Д., Данилов В.П., Захаров Н.Г. // Квант. электрон. 2014. Т. 44. С. 141.
- [4] Mirov S., Fedorov V., Martyshkin D. et al. // IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 2015. V. 21. P. 1.
- [5] Martyshkin D.V., Fedorov D.V., Mirov M. et al. // CLEO: 2015. OSA Technical Digest SF1F. 2. 2015.
- [6] Великанов С.Д., Зарецкий Н.А., Зотов Е.А. // Квант. электрон. 2016. Т. 46. С. 11.
- [7] Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I. Podmar'kov Y.P., Skasyrsky Y.K. // Laser Optics (LO), 2016 International Conference R1-10. 2016.
- [8] Kozlovsky V.I., Korostelin Y.V., Podmar'kov Y.P., Skasyrsky Y.K., Frolov M.P. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 740. P. 012006.
- [9] Гладиллин А.А., Гулямова Э.С., Данилов В.П., Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П., Один И.Н., Пашинин П.П., Резванов Р.Р., Сидорин А.В., Студеникин М.И., Чаннин В.А., Чукичев М.В. // Квант. электрон. 2016. Т. 46. С. 545.
- [10] Myoung N.S., Fedorov V.V., Mirov S.V. // Proc. SPIE. 2010. V. 7578. P. 75781H-1.
- [11] Khanh T., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R., Davydov A., Chegnov V., Antonov V., Kobeleva S., Zhavoronkov N., Avetissov I. // J. Crystal Growth. 2017. V. 457. P. 331.
- [12] Kernal J., Fedorov V.V., Gallian A., Mirov S.B., Badikov V.V. // Opt. Expr. 2005. V. 13. P. 10608.
- [13] Myoung N., Martyshkin D.V., Fedorov V.V., Mirov S.B. // J. Luminesc. 2013. V. 133. P. 257.