

# Влияние примеси железа на люминесценцию и фотопроводимость кристаллов ZnSe в видимой области спектра

© Ю.Ф. Ваксман<sup>¶</sup>, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов\*, П.В. Шапкин\*

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

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

(Получена 1 марта 2011 г. Принята к печати 9 марта 2011 г.)

Исследована фотопроводимость и фотолюминесценция кристаллов ZnSe:Fe в видимой области спектра. Установлена схема оптических переходов, происходящих в пределах примесных центров Fe<sup>2+</sup>.

Показано, что высокотемпературная фотопроводимость кристаллов ZnSe:Fe обусловлена оптическими переходами электронов из основного состояния <sup>5</sup>E(F) на более высокие возбужденные энергетические уровни иона Fe<sup>2+</sup> с их последующей термической активацией в зону проводимости. Эффективное возбуждение внутрицентральной люминесценции кристаллов ZnSe:Fe осуществляется светом из области собственного поглощения ионов Fe<sup>2+</sup>.

## 1. Введение

Монокристаллы селенида цинка, легированные железом, являются перспективным материалом для лазерных сред. На современном этапе активно изучается генерация излучения такими кристаллами в среднем ИК-диапазоне. Уже созданы лазеры на кристаллах ZnSe:Fe с возможностью перестройки длины волны в диапазоне 3.77–5.05 мкм [1,2]. В работах [3,4] показана возможность применения кристаллов ZnSe:Fe в качестве пассивных затворов лазеров.

Считается, что переходные элементы, и железо в частности, являются центрами, гасящими люминесценцию в видимой области спектра. Поэтому количество работ, посвященных исследованию влияния ионов железа на оптические свойства ZnSe в видимой области, ограничено. Вместе с тем расчет энергетических состояний примесных ионов железа в ZnSe [5] говорит о возможности осуществления излучательных переходов с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны полупроводника. Поэтому исследование оптических свойств кристаллов ZnSe:Fe в видимой области спектра является актуальным. Выполненные нами [6] исследования оптического поглощения в области 1.7–2.6 эВ выявили присутствие полос поглощения, обусловленных внутрицентровыми переходами в ионе железа Fe<sup>2+</sup>.

В данной работе исследована и идентифицирована структура спектров фотопроводимости и люминесценции кристаллов ZnSe:Fe в видимой и ближней ИК-области. Показано наличие полос фотопроводимости и люминесценции кристаллов, обусловленных переходами в пределах иона железа.

Цель данной работы — идентификация спектров фотопроводимости и люминесценции в кристаллах ZnSe:Fe.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы получены путем диффузионного легирования железом исходно чистых монокристаллов ZnSe. Нелегированные кристаллы получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) подложке монокристаллического ZnSe. Преимуществом диффузионного легирования является возможность регулирования концентрации примеси и профиля легирования. Подробное описание методики легирования, исследования оптического поглощения полученных кристаллов приведено в [6]. Содержание железа в исследуемых кристаллах определялось по величине смещения ширины запрещенной зоны ZnSe в зависимости от концентрации вводимых примесей.

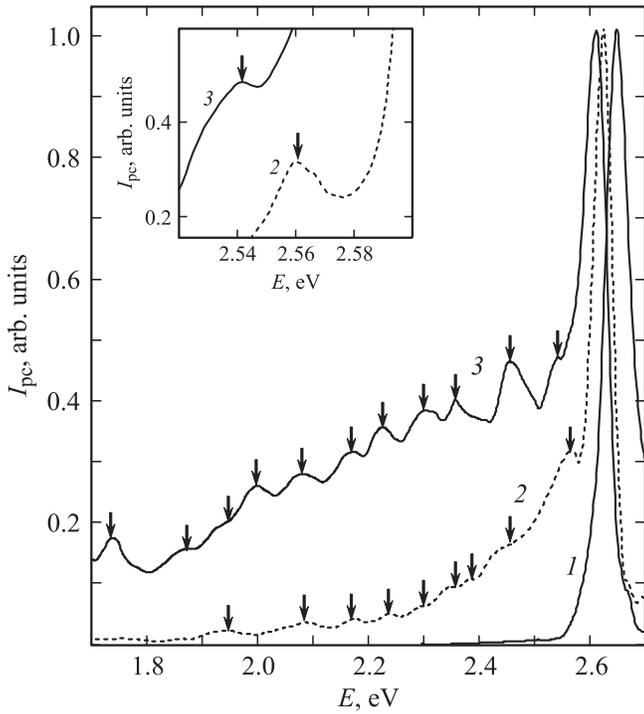
Спектры фотопроводимости измерялись с использованием монохроматора МУМ-2. В качестве источника возбуждающего света использовалась галогенная лампа. Мощность светового потока поддерживалась постоянной путем регулировки тока накала лампы. Для исследования фотопроводимости на кристаллы наносились омические индиевые контакты. Вжигание индия осуществлялось при температуре 600 К с использованием вакуумной установки ВУП-4.

Спектры фотолюминесценции измерялись на призматическом спектрографе ИСП-51. Регистрация излучения проводилась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100. Возбуждение люминесценции осуществлялось светодиодами Edison Opto Corporation с максимумами излучения на 400, 460, 550 нм и азотным импульсным лазером ИЛГИ-503 с длиной волны 337 нм.

## 3. Анализ спектров фотопроводимости

На рис. 1 представлены спектры фотопроводимости кристаллов ZnSe:Fe с различной концентрацией железа. Для сравнения приведены спектры фотопроводимости нелегированных кристаллов. Нелегированные кристаллы

<sup>¶</sup> E-mail: vaksman\_yu@onu.edu.ua



**Рис. 1.** Спектры фотопроводимости кристаллов ZnSe (1) и ZnSe:Fe (2, 3). Концентрации  $[\text{Fe}] = 2 \cdot 10^{17}$  (2) и  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (3). На вставке — высокоэнергетические фрагменты кривых 2 и 3.

обладают единственной полосой фотопроводимости с максимумом на 2.65 эВ при 300 К (рис. 1, кривая 1). Эта полоса обусловлена межзонными оптическими переходами. При легировании железом она смещается в область меньших энергий. Величина этого смещения возрастает при увеличении концентрации железа и соответствует изменению ширины запрещенной зоны, определенному в [6] по спектрам оптического поглощения.

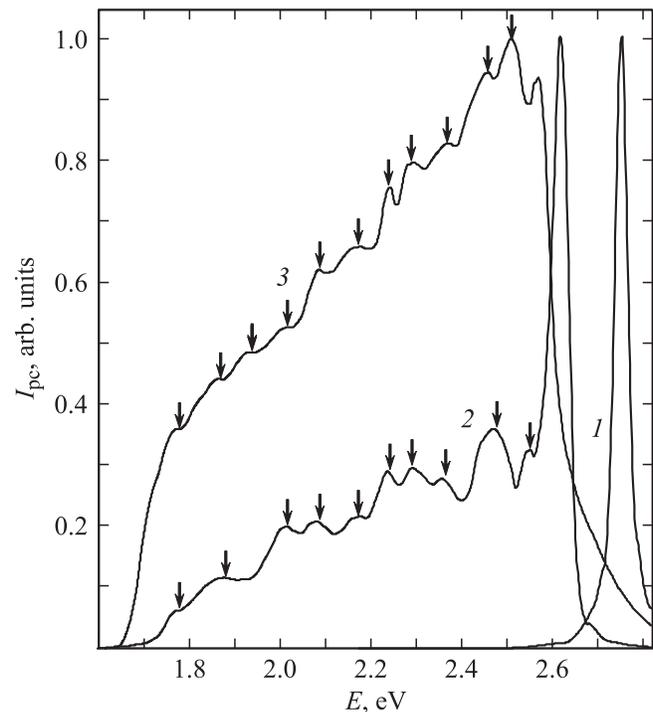
Легирование железом приводит к появлению дополнительных полос фотопроводимости в области энергий световых квантов 1.7–2.6 эВ (рис. 1, кривые 2, 3). Интенсивность этих полос возрастает с увеличением концентрации железа. Выделяются полосы на 1.77, 1.88, 1.95, 2.03, 2.09, 2.17, 2.23, 2.30, 2.36, 2.39, 2.46 и 2.54 эВ. На вставке рис. 1 показано, что полоса на 2.54 эВ меняет свое положение при изменении концентрации железа. Положение остальных полос не претерпевало изменений при увеличении степени легирования.

При  $T = 77 \text{ К}$  во всех исследуемых кристаллах наблюдается только одна полоса межзонной фотопроводимости (рис. 2, кривая 1). При повышении температуры от 77 до 350 К возрастает вклад примесной фотопроводимости (рис. 2). Подобная картина наблюдалась нами ранее при исследовании фотопроводимости кристаллов ZnSe, легированных Cr и Co [7].

При увеличении температуры от 300 до 350 К (рис. 2, кривые 2, 3) полоса фотопроводимости на 2.54 эВ смеща-

ется в область меньших энергий на 20 мэВ. Такое смещение соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны ZnSe. Остальные полосы примесной фотопроводимости не меняют свое положение с температурой, что свидетельствует в внутрицентровом характере этих переходов. Кроме того, положение указанных полос хорошо совпадает с полосами оптического поглощения, измеренными нами ранее на этих кристаллах. В [6] указанные полосы оптического поглощения интерпретировались как обусловленные внутрицентровыми оптическими переходами, происходящими в пределах иона  $\text{Fe}^{2+}$ . Это свидетельствует о том, что указанные полосы фотопроводимости обусловлены теми же оптическими переходами, что и оптическое поглощение. В таблице приведены энергии оптических переходов и их идентификация. Эта таблица построена на основе наших исследований оптического поглощения [6], фотопроводимости, люминесценции и расчетов энергетических состояний иона  $\text{Fe}^{2+}$  в ZnSe, выполненных в [5].

Процесс фотопроводимости в исследуемых кристаллах происходит следующим образом. Полоса фотопроводимости на 2.54 эВ обусловлена оптическими переходами из основного состояния  ${}^5E(F)$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  в зону проводимости. Сравнение энергии максимума этой полосы фотопроводимости с энергией максимума полосы собственной фотопроводимости, равной 2.61 эВ для кристаллов с концентрацией железа  $[\text{Fe}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , позволяет предположить, что уровень основного состояния иона  $\text{Fe}^{2+}$  располагается на 70 мэВ выше потолка валентной зоны.



**Рис. 2.** Спектры фотопроводимости кристаллов ZnSe:Fe, измеренные при 77 (1), 293 (2) и 353 К (3).  $[\text{Fe}] = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Энергии оптических переходов в кристаллах ZnSe:Fe

№ линии	Поглощение			Фотопро- водимость	Люминес- ценция	Стоксов сдвиг
	$E_{\text{теор}}$ , эВ [5]	$E_{\text{эксп}}$ , эВ [6]	Переход			
1	—	—	${}^5E \rightarrow E_c$	2.54	—	—
2	2.46	2.46	${}^5E \rightarrow {}^1T_1$	2.46	2.44	20
3	2.40	2.41	${}^5E \rightarrow {}^1A_1$	—	2.38	30
4	2.39	—	${}^5E \rightarrow {}^3T_2$	2.39	2.33	—
5	2.36	—	${}^5E \rightarrow {}^3T_2$	2.36	—	—
6	2.30	2.30	${}^5E \rightarrow {}^3T_1$	2.30	2.28	20
7	2.21	2.22	${}^5E \rightarrow {}^3T_1$	2.23	2.20	30
8	2.17	2.17	${}^5E \rightarrow {}^3T_1$	2.17	2.14	30
9	2.09	2.09	${}^5E \rightarrow {}^1E$	2.09	2.04	50
10	2.03	2.03	${}^5E \rightarrow {}^3T_2$	2.03	1.97	60
11	1.96	1.95	${}^5E \rightarrow {}^3A_1$	1.95	1.89	60
12	1.88	1.88	${}^5E \rightarrow {}^3T_1$	1.88	1.82	60
13	1.78	1.77	${}^5E \rightarrow {}^3A_2$	1.77	1.74	30

Остальные полосы фотопроводимости образуются благодаря двухстадийному процессу. Сначала происходят внутрицентровые оптические переходы электронов из основного состояния  ${}^5E(F)$  на более высокие возбужденные энергетические уровни иона  $\text{Fe}^{2+}$  (см. таблицу), а затем происходит тепловой переход этих электронов в зону проводимости. Вследствие этого локальный центр переходит в зарядовое состояние  $\text{Fe}^{3+}$ . В дальнейшем происходит захват дырок на  $\text{Fe}^{3+}$ -центры и их переход в исходное состояние  $\text{Fe}^{2+}$ .

Следует отметить, что исследования термоэдс указывают на электронную фотопроводимость кристаллов ZnSe:Fe.

#### 4. Анализ люминесцентных свойств кристаллов ZnSe:Fe

Исследование спектров фотолюминесценции проводилось в температурном диапазоне 77–300 К. Спектры фотолюминесценции нелегированных кристаллов при  $T = 77$  К, возбуждаемые азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм), характеризуются двумя полосами излучения на 2.54 и 2.77 эВ (рис. 3, кривая 1). Полоса излучения на 2.54 эВ была исследована ранее и связывалась в [8] с нейтральными центрами кислорода ( $\text{O}_{\text{Se}}$ ). Энергия термической активации этих центров свечения составила 0.13 эВ. Полоса излучения на 2.77 эВ связана [8] с излучением экситонов, локализованных на нейтральных вакансиях цинка.

При легировании железом экситонная и кислородная полосы излучения смещаются в область меньших энергий (рис. 3, кривая 2). Величина смещения соответствует изменению ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации железа [Fe] в ZnSe, определенной в [6].

В длинноволновой области легирование кристаллов железом приводит к появлению серии линий излучения на 1.74, 1.82, 1.89, 1.97, 2.04, 2.14, 2.20, 2.28, 2.33, 2.38 и 2.44 эВ (рис. 3, кривая 2). Интенсивность этих линий излучения увеличивается с увеличением концентрации железа, а положение остается неизменным.

На рис. 3 (кривая 3) приведен спектр поглощения кристаллов ZnSe:Fe при  $T = 77$  К, который содержит линии, коррелирующие с исследуемыми линиями излучения. Как видно из таблицы, величина стоксового смещения линий люминесценции относительно соответствующих линий поглощения составляет 20–60 мЭВ.

Установлено, что относительная интенсивность люминесценции ZnSe:Fe существенным образом зависит от энергии квантов возбуждающего света (рис. 4, кривые 1–3). Свечение с наименьшей интенсивностью возбуждается светодиодом с энергией квантов 3.1 эВ. Максимальная интенсивность излучения достигается при возбуждении светодиодами с энергией квантов в максимуме излучения 2.69 и 2.25 эВ (рис. 4, кривые 2, 3). Это свидетельствует о том, что зона-зонное возбуждение длинноволновой люминесценции кристаллов ZnSe:Fe является малоэффективным. Вместе с тем при изменении энергии квантов возбуждающего света положение максимумов полос излучения не менялось. Установлено также, что при уменьшении энергии квантов возбуждающего света в спектре люминесценции возрастает удельный вес низкоэнергетических полос, что характерно для внутрицентральной люминесценции.

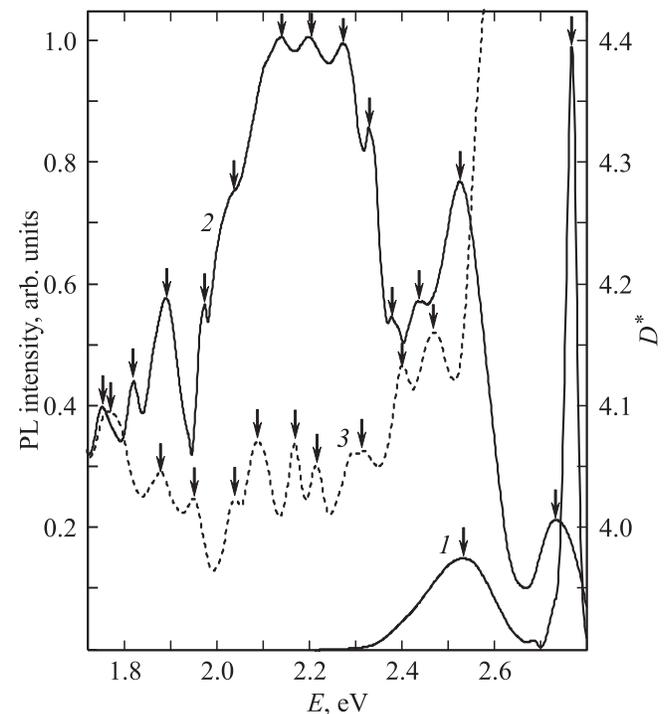
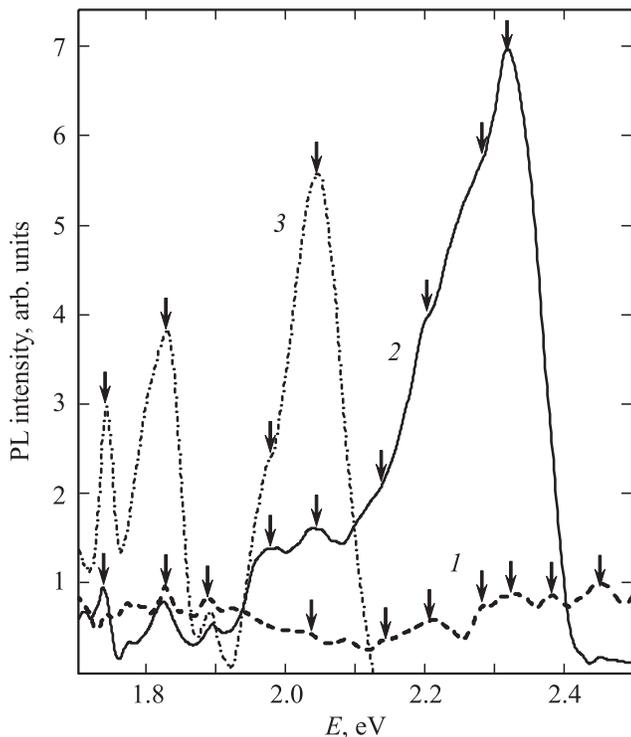


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (1, 2) и поглощения (3) кристаллов ZnSe (1) и ZnSe:Fe (2, 3).



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe:Fe ( $E_{\text{ex}} = 3.1$  (1), 2.69 (2) и 2.25 эВ (3),  $T = 77$  К).

С увеличением температуры от 77 до 300 К интенсивность всех линий излучения уменьшается при неизменном положении их максимумов. Аналогичное поведение при изменении температуры наблюдалось и у соответствующих линий поглощения. Это свидетельствует о том, что исследуемые линии оптического поглощения и люминесценции обусловлены внутрицентровыми оптическими переходами, происходящими в пределах иона железа.

## 5. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

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

2. Установлено, что легирование железом приводит к появлению серии линий излучения в видимой области спектра. Обнаруженные полосы люминесценции кристаллов ZnSe:Fe являются результатом внутрицентровых переходов в ионе  $\text{Fe}^{2+}$ .

3. Эффективное возбуждение примесной люминесценции ZnSe:Fe осуществляется светом из области собственного поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Список литературы

- [1] В.А. Акимов, А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, М.П. Фролов. Квант. электрон., **34** (10), 912 (2004).
- [2] 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).
- [3] N.N. P'ichev, P.V. Shapkin, L.A. Kulevsky, E.S. Gulyamova, A.S. Nasibov. Laser Phys., **17** (2), 130 (2007).
- [4] А.А. Воронов, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, А.И. Ландман, Ю.П. Подмарьков, В.Г. Полушкин, М.П. Фролов. Квант. электрон., **36** (1), 1 (2006).
- [5] A. Zunger. Sol. St. Phys., **39**, 276 (1986).
- [6] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП, **44** (4), 463 (2010).
- [7] Yu.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Yu.A. Nitsuk, Yu.N. Purto, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. Func. Mater., **14** (4), 426 (2007).
- [8] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин. ФТП, **35** (8), 920 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

## Influence of iron impurity to luminescence and photoconductivity of ZnSe crystals in the visible spectral region

Yu.F. Vaksman, Yu.A. Nitsuk, V.V. Yatsun, A.S. Nasibov\*, P.V. Shapkin\*

Mechnikov National University,  
65026 Odessa, Ukraine

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

**Abstract** The photoconductivity and photoluminescence of ZnSe:Fe crystals in the visible region of spectrum are investigated. Scheme of optical transitions occurring within  $\text{Fe}^{2+}$  impurity centers is established. It is shown that high-temperature photoconductivity of ZnSe:Fe crystals is caused by the optical transitions of electrons from the basic state  ${}^5E(F)$  to excited high-energy levels of  $\text{Fe}^{2+}$  ion with their subsequent thermal activation in the conduction band. The effective excitation of ZnSe:Fe crystals intracenter luminescence is carried out by the light from the own absorption range of  $\text{Fe}^{2+}$  ions.