

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZnSe:Cr

*Леонид КУЛЮК**, *Рейно ЛАЙХО****, *Александр ЛАШКУЛ****, *Эрки ЛЯХДЕРАНТА***,
Дмитрий НЕДЕОГЛО, *Наталья НЕДЕОГЛО*, *Анатолий СИМИНЕТ**,
Вадим СИРКЕЛИ, *Раиса СОБОЛЕВСКАЯ*, *Константин СУШКЕВИЧ*

НИИ физики полупроводников

**Институт прикладной физики АН Молдовы*

***Технологический университет Леппенранты, Финляндия*

****Физическая лаборатория им. Вихури, Университет Турку, Финляндия*

În lucrare sunt prezentate rezultatele studiului fotoluminescenței (FL) cristalelor ZnSe:Cr. În spectrele de FL a cristalelor ZnSe:Cr au fost depistate benzi în regiunile albastră și IR ale spectrului. Aceste benzi sunt determinate de tranzițiile ionizante de ionii Cr^+ și Cr^{2+} în ZnSe. Se analizează mecanismele de excitare a FL și mecanismele ce determină FL în regiunea IR a spectrului în ZnSe:Cr. Rezultatele pot fi folosite pentru pompajul optic al laserilor în baza ZnSe:Cr.

Results on photoluminescence (PL) of ZnSe:Cr crystals are reported. Blue and infrared emission were observed in ZnSe:Cr. These emissions are explained by 2+ to 1+ ionization transitions of chromium ions in ZnSe. The analysis of the mechanism of PL excitation and IR PL emission in ZnSe:Cr are discussed. The results of photoionization excitation mechanism can be applied for optical pumping of lasers based on ZnSe:Cr crystals.

Введение

Соединения $A^{II}B^{VI}$, легированные d-элементами, представляют практический интерес как перспективный материал для создания ИК-лазеров и применения в спинтронике. При внедрении хрома в ZnSe он замещает узлы цинковой подрешетки и создаёт оптически активные центры Cr^{2+} с электронной конфигурацией $3d^4$ [1-3]. Под действием кристаллического поля энергетические уровни, соответствующие ионам Cr^{2+} , расщепляются, вследствие чего возможны внутрицентровые переходы и генерация лазерного излучения в ближней ИК области (2-3 мкм) [2, 4-17]. При легировании широкозонных соединений хром может создавать также акцепторные однозарядные центры Cr^+ [18, 19]. В ряде работ [19, 20] упоминается о возможности существования в селениде цинка состояния хрома Cr^{3+} , который должен создавать донорный уровень в запрещённой зоне ZnSe, однако в литературе не приводятся экспериментальные факты, доказывающие существование центра Cr^{3+} в ZnSe. Для получения эффективных лазеров на базе ZnSe:Cr, необходимо, чтобы концентрация ионов хрома составляла $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [21, 22]. Поэтому вопрос о выборе оптимальной технологии легирования кристаллов селенида цинка хромом является актуальным.

Нами исследованы излучательные свойства кристаллов селенида цинка, легированных хромом различными методами. На основании полученных экспериментальных данных анализируется зарядовое состояние ионов хрома в селениде цинка, а также механизмы фотовозбуждения и связанные с ними оптические переходы.

Изготовление образцов и условия эксперимента

Объектом исследования являлись монокристаллы ZnSe, легированные хромом. Легирование кристаллов осуществлялось двумя способами: 1) в процессе роста кристаллов йодидным методом; 2) в процессе термического отжига кристаллов ZnSe в расплаве Bi+Cr, с различной добавкой в расплав легирующей примеси. Концентрацию хрома в расплаве висмута варьировали от 0,02 ат% до 1 ат%. Исследование оптических и люминесцентных свойств проводилось в интервале температур от 4,2 до 300К. Источником возбуждения ФЛ являлись азотный (337,1 нм) и аргоновый (488,0, 514,5, и 532 нм) лазеры. Спектры ФЛ исследовались монохроматорами МДР-23, ORIEL Instruments MS 257^{TL} и датчиками ФЭУ-100, ФЭУ-79 (для видимой области спектра) и PbS (для инфракрасной области спектра).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции при 77К исходного нелегированного кристалла ZnSe, а также кристалла, легированного хромом из среды Bi+1 ат.% Cr. Из рисунка видно, что в спектре ФЛ исходного ZnSe в краевой области имеется довольно узкая интенсивная полоса с максимумом при 445,3 нм. Поскольку эта полоса расположена вблизи края фундаментального поглощения, то можно предположить, что её появление обусловлено аннигиляцией свободных экситонов, энергия связи которых в ZnSe варьирует от 16 до 24 мэВ [23]. В длинноволновой части спектра ФЛ исходного кристалла имеется широкая полоса с пиками при 585 нм и 629 нм (рис. 1, (а)), интенсивность которой примерно в 400 раз меньше интенсивности полосы краевого излучения. Малая интенсивность полосы длинноволнового излучения и большая интенсивность линии излучения свободных экситонов указывают на высокую чистоту исходного нелегированного кристалла ZnSe.

Легирование кристаллов ZnSe хромом из расплава Bi+Cr существенно изменяет структуру спектра ФЛ. Интенсивность краевой фотолюминесценции уменьшается на три порядка (рис.1, (б)). Характерной особенностью кристаллов ZnSe, легированных хромом из среды висмута, является полное отсутствие в спектрах ФЛ таких кристаллов полосы длинноволнового излучения и наличие в краевой области спектра излучения с энергией, большей, чем ширина запрещённой зоны ZnSe ($E_g=2,72$ эВ) (рис.1, (б)).

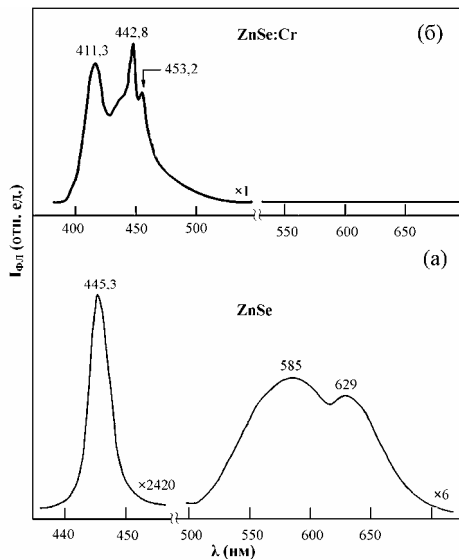


Рис.1. Спектры фотолюминесценции исходного кристалла ZnSe (а) и кристалла ZnSe, легированного хромом из среды висмута (б). $T = 77\text{K}$.

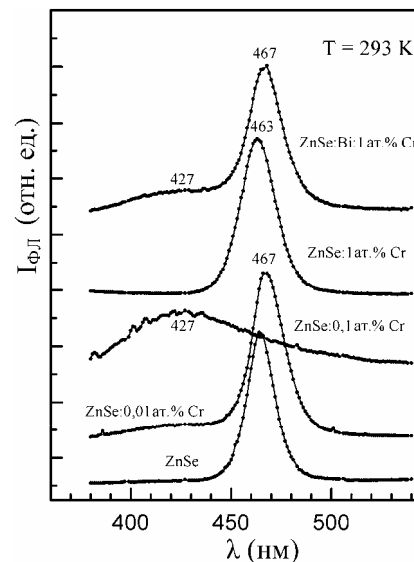


Рис.2. Спектры краевой ФЛ кристаллов ZnSe:Cr. $T = 293\text{K}$.

На рис. 2 представлены спектры краевой ФЛ кристаллов ZnSe:Cr при комнатной температуре. Видно, что для слаболегированных хромом образцов ($>0,01$ ат.% Cr) и образца, легированного из расплава Bi+Cr, в спектрах краевой ФЛ наблюдается слабая по интенсивности широкая полоса с энергией, большей, чем ширина запрещенной зоны ZnSe. Мы предполагаем, что наблюдаемая “зона-зонная” излучательная рекомбинация в спектрах ФЛ кристаллов ZnSe:Cr обусловлена присутствием ионов Cr^{2+} (полоса с максимумом 442,8 нм, рис.1 (б), и полоса 427 нм на рис. 2), а процесс генерации голубого излучения происходит по двухступенчатой схеме, предложенной авторами [24], которые наблюдали в кристаллах ZnSe:Cr антистоксовое излучение при возбуждении ФЛ лазером с длиной волны 514,5 нм. Отсутствие излучения в длинноволновой области спектра ФЛ исследованных кристаллов ZnSe:Cr ($>0,1$ ат.% Cr) обусловлено, по-видимому, высокой концентрацией хрома в образцах. Для слаболегированных образцов ZnSe:Cr (0,01 ат.% Cr) в видимой области спектра наблюдается слабая по интенсивности широкая полоса люминесценции (рис.3), которая быстро гасится с ростом

температуры. Природа этой полосы связана, вероятно, с собственными дефектами, поскольку с ростом концентрации примеси хрома в образцах эта длинноволновая полоса излучения исчезает.

Были исследованы спектры инфракрасной (ИК) люминесценции исходного кристалла ZnSe и кристаллов ZnSe:Cr, легированных в процессе роста хромом различной концентрации (0,2 ат. % Cr до 1 ат. % Cr). Спектры были измерены при температуре 293К, в качестве детектора использовался датчик PbS, а люминесценция возбуждалась излучением лазера с длиной волны 532 нм. Как уже отмечалось ранее, хром в селениде цинка является гасителем полос видимой ФЛ, а благодаря его двум зарядовым состояниям Cr^+ / Cr^{2+} возможны оптические переходы между этими состояниями с излучением (поглощением) квантов света из ближней ИК- области.

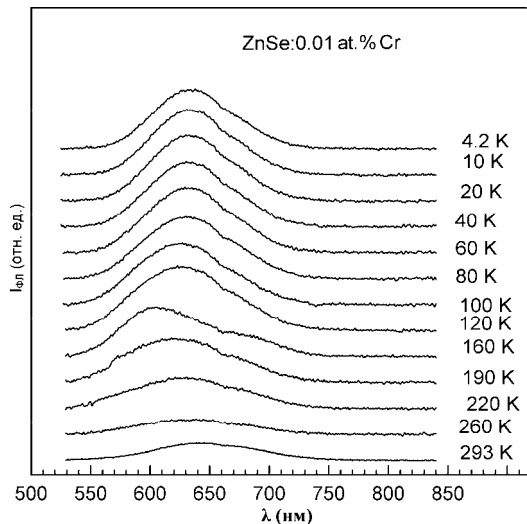


Рис.3. Влияние температуры на спектры ФЛ кристалла ZnSe:Cr (0.01 ат.% Cr).

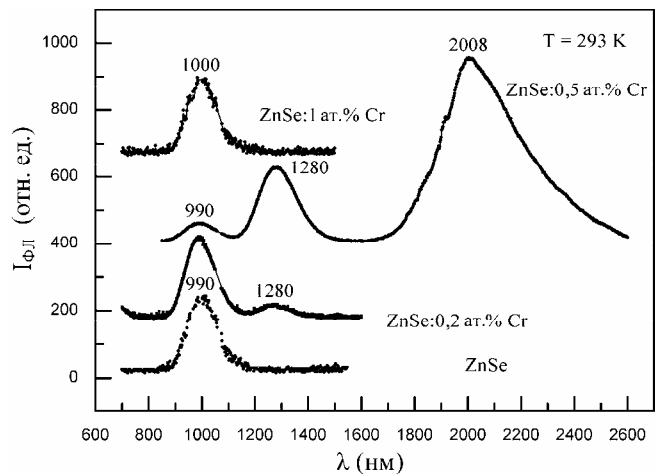


Рис.4. Спектры ИК ФЛ кристаллов ZnSe:Cr. T =293К.

На рис. 4 представлены спектры ИК-люминесценции исследованных нами кристаллов. Из рисунка видно, что для исходного кристалла ZnSe в ИК-области наблюдается одна полоса с максимумом при ~990 нм. Слабое легирование кристалла ZnSe хромом (0,2 ат.% Cr) приводит к появлению в ИК-спектре слабой полосы с максимумом при 1280 нм, при этом интенсивность полосы при 990 нм практически не изменяется.

Умеренное легирование кристаллов ZnSe хромом (0.5 ат. % Cr) существенно изменяет структуру спектра. Интенсивность полосы при 990 нм несколько уменьшается, однако резко возрастает интенсивность полосы при 1280 нм (примерно в 4 раза) и появляется интенсивная полоса при 2008 нм (рис. 4). Известно, что ионам хрома Cr^+ и Cr^{2+} в селениде цинка соответствуют два энергетических уровня с глубиной залегания ~ 1,4 эВ и 0,7 эВ от потолка валентной зоны [25]. В свою очередь, Cr^{2+} под действием кристаллического поля расщепляется на два состояния: 5E и 5T_2 (рис. 5). При определённом уровне легирования возможны оптические переходы между двумя этими состояниями, которые приводят к появлению полосы ИК ФЛ с максимумом при 2008 нм.

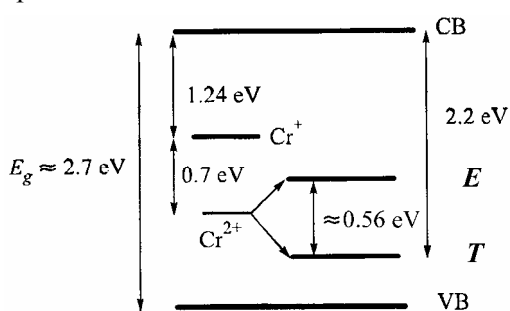


Рис. 5. Положение энергетических уровней, создаваемых центрами Cr^+ и Cr^{2+} в селениде цинка.

Увеличение концентрации легирующей примеси до 1 ат.% Cr (рис. 4) приводит к смещению ИК-полосы при 990 нм до 1000 нм и к полному исчезновению других полос ИК-люминесценции. Мы считаем, что полоса ИК ФЛ с максимумом при 990–1000 нм обусловлена излучательными переходами «свободный электрон – акцептор», где в качестве акцептора выступает ион Cr^+ , а полоса ИК-излучения при 1280 нм обусловлена излучательными переходами «электрон в состоянии иона хрома 5E – дырка в валентной зоне».

Уменьшение интенсивности ИК-полос при концентрациях Cr в ZnSe, превышающих 1 ат.%, обусловлено изменением соотношения между центрами Cr^+ и Cr^{2+} , а также

увеличением числа центров безызлучательной рекомбинации. Экспериментально установлено также, что оптимальной концентрацией легирования ZnSe хромом в процессе роста кристаллов является ~0,5 ат. % Cr. При этой концентрации интенсивность внутрицентральной ИК-полосы с максимумом при 2008 нм максимальна.

Выводы

На основании результатов проведенных фотолюминесцентных исследований кристаллов ZnSe:Cr можно сделать следующие выводы:

1. Легирование кристаллов ZnSe хромом из расплава висмута (Bi+1 ат.% Cr) приводит к появлению центров безызлучательной рекомбинации. В результате интенсивность краевой фотолюминесценции таких кристаллов уменьшается более чем на 3 порядка по сравнению с интенсивностью краевой ФЛ исходного кристалла ZnSe. Характерной особенностью кристаллов ZnSe, легированных хромом из среды висмута, является практически полное отсутствие в спектре ФЛ таких кристаллов полосы длинноволновой люминесценции.

2. Установлено, что легирование ZnSe хромом приводит к появлению глубоких акцепторных центров Cr^+ и Cr^{2+} , которым соответствуют два энергетических уровня в запрещенной зоне ZnSe: ~0,7 и 1,4 эВ от потолка валентной зоны.

3. Обнаружено появление в спектре ФЛ кристалла ZnSe:Cr полосы зона-зонного излучения при возбуждении лазером с длиной волны 337,1 нм. Полагаем, что обнаруженное излучение может быть обусловлено излучательной рекомбинацией свободных электронов из зоны проводимости с дырками в валентной зоне, образовавшимися в результате процесса двухступенчатого возбуждения через глубокие центры Cr^+/Cr^{2+} , согласно модели, предложенной авторами [24].

4. Показано, что легирование кристаллов ZnSe хромом приводит к появлению полос ИК-люминесценции с максимумами при ~990 – 1000 нм; 1280 и 2008 нм. Установлено, что полоса ИК ФЛ при ~990 – 1000 нм обусловлена переходом «свободный электрон – акцептор», где акцептором служит ион Cr^+ , а полоса с максимумом при 1280 нм обусловлена переходом «электрон с 5E уровня иона Cr^{2+} – дырка в валентной зоне».

5. Установлено, что интенсивность полос ИК ФЛ сильно зависит от концентрации хрома в легированных кристаллах. Перестройка интенсивностей полос ИК ФЛ связана с перераспределением концентрации центров Cr^+ и Cr^{2+} . Показано, что наибольшая интенсивность ИК полосы с максимумом при 2008 нм наблюдается в образце ZnSe с содержанием хрома ~0,5 ат.% Cr.

Литература:

1. B.L. Vanmil, A.J. Ptak, L. Bai, Lijun Wang, M. Chirila, N.C. Giles, T.H. Myers, and Larry Wang // J. Electron. Materials. - 2002. - Vol.31. - No7. - P.770-775.
2. L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Paye, and W.F. Krupke // IEEE J. Quantum Electron. - 1996. - Vol.32. - P.885-895.
3. R.S. Title // Phys. Rev. - 1964. - Vol.133. - P.A1613.
4. A. Di Lieto, M. Tonelli // Optics and Lasers in Engineering. - 2003. - Vol.39. - P.305-308.
5. A.Sennaroglu, U.Demirbas, N. Vermeulen, H. Ottevaere, H. Thienpont // Optics Commun. - 2006. - Vol.268. - P.115-120.
6. G.J. Wagner, T.J. Carrig, R.H. Page, K.I. Schaffers, J.-O. Ndap, X. Ma and A. Burger // Opt. Lett. - 1999. - Vol.24. - P.19.
7. I. Sorokina, E. Sorokin // J. Opt. Soc. Am. - 2001. - Vol.18. - No7. - P.1578-1586.
8. A.Gallian, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, V.V. Badikov, S.N. Galkin, E.F. Voronkin, and A.I. Lalayants // Optics Express. - 2006. - Vol.14. - No24. - P.11694-11701.
9. K. Graham, S.B. Mirov, V.V. Fedorov, M.E. Zvanut, A. Avanesov, V. Badikov, B. Ignat'ev, V. Panyutin and G. Shevirdayeva. Spectroscopic characterization and laser performance of diffusion doped Cr^{2+} :ZnS // Advanced Solid State Lasers, S. Payne and C. Marshall, eds., Vol.46 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, DC 2001), p.561-567.
10. T.J. Carrig, G.J. Wagner, A. Sennaroglu, J.Y. Jeong, and C.R. Pollock. Acousto-optic mode-locking of a Cr^{2+} :ZnSe laser // Advanced Solid State Lasers, H. Injeyan, U. Keller and C. Marshall, eds., Vol.34 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, DC 2001), p.182-187.
11. A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, H. Kretschmann, S. Kuck // Appl. Phys. B. - 2001. - Vol.72. - P.253-255.

12. E. Sorokin, I.T. Sorokina and R.H. Page. Room-temperature CW diode-pumped Cr²⁺:ZnSe laser in *Advanced Solid State Lasers*, S. Payne and C. Marshall, eds., Vol. 46 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, DC 2001), p.101-105.
13. E. Sorokin and I.T. Sorokina // *Appl. Phys. Lett.* - 2002. - Vol.80. - No18. - P.3289-3291.
14. R.H. Page, K.I. Schaffers, L.D. DeLoach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke, K.T. Chen, A. Burger. // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* - 1997. - Vol.33. - No4. - P.609-619.
15. J. McKay, K.L. Schepler, G.C. Catella // *Opt. Lett.* - 1999. - Vol.24. - P.1575-1577.
16. T.J. Carrig, G.J. Wagner, A. Sennaroglu, J.Y. Jeong, and C.R. Pollock // *Opt. Lett.* - 1999. - Vol.25. - No3. - P.168-170.
17. W.F. Krupke et al. // *SPIE.* - 1997. - Vol.3176. - No11. - P. 8.
18. G. Grebe, G. Roussos, and H.-J. Schulz // *J. Phys. C: Solid State Phys.* - 1976. - Vol.9. - P.4511-4516.
19. J. Kreissl and H.-J. Schulz // *J. Crystal Growth.* - 1996. - Vol.161. - P.239-249.
20. J. Dziesiaty, P. Peka, M. Lehr, et al., *Z. Phys. Chem. (Munich).* - 1997. - Vol.201. - P.63.
21. U. Demirbas, A. Sennaroglu, M. Somer // *Optical Materials.* 2006. V.28. - P.231-240.
22. J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, A.E. Hughes // *Phys. Rev. B.* - 1970. - V.2. - No11. - P.4313.
23. Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич // *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка.* – Кишинёв: Штиинца, 1984. - 150 с.
24. S. Bhaskar, P.S. Dobal, B.K. Rai, R.S. Katiyar, H.D. Bist, J.-O. Ndar, A. Burger // *J. Appl. Phys.* - 1999. - Vol.85. - No1. - P.439-443.
25. В. Гаврюшин, А. Кадис, М. Суджюс, К. Яврашонас // *Письма в ЖЭТФ.* - 2006. - Т. 83. - №1-2. - С. 24-30.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РМ (институциональная тема № 06.408.037F) и INTAS (INTAS YSF Ref. Nr. 06-1000014-6370).

Prezentat la 31.07.2007