

Аннотация

Структурные и оптические свойства селенида цинка, легированного железом

Гладилин А.А.

В последнее время активно разрабатываются лазеры среднего ИК-диапазона на основе широкозонных полупроводниковых соединений группы II-VI, легированных переходными металлами. Компактные полупроводниковые лазеры такого диапазона нужны для целого ряда значимых практических приложений: экологического мониторинга атмосферы, неинвазивной экспресс-диагностики различных серьезных заболеваний и т.д.

В настоящее время созданы экспериментальные образцы достаточно мощных лазеров на основе соединений II-VI легированных переходными элементами (Fe,Cr). В таких лазерах инверсная заселенность состояний создается за счет резонансной внутривоздушной оптической накачки с помощью HF и Er:YAG лазеров.

В проведенном исследовании в качестве полупроводниковой матрицы использовались кристаллы ZnSe. Легирование переходными металлами осуществлялось термодиффузией с поверхности. На таких кристаллах были получены уникальные генерационные характеристики – 1,2 Дж в импульсе при длительности 100 нс при комнатной температуре [Dormidonov A. E., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B. , Kazantsev S.Yu., Kononov I.G. , Kotereva T.V. , Savin , Timofeeva N.A. «High-efficiency room-temperature ZnSe:Fe²⁺ laser with a high pulsed radiation energy» Applied Physics B. Lasers and Optics 2016 V. 122. N. 8]. Однако, до сих пор данные системы не получили широкого распространения. Скорее всего, это связано со сложностями системы оптической накачки. Следовательно, необходимо проводить поиск других методов возбуждения.

В полупроводниковых активированных матрицах ионы активатора могут возбуждаться горячими электронами, ускоряемыми электрическим полем (ударное возбуждение и ударная ионизация). Такие процессы активно изучаются с целью разработки электролюминесцентных источников света. Создание инверсной населенности между уровнями активатора в полупроводнике при воздействии на активный элемент лазера импульса напряжения представляет собой важную и перспективную научную и инженерно-технологическую задачу, поскольку этот метод накачки обеспечивает высокую эффективность преобразования электрической энергии в световую и позволяет получать большие коэффициенты усиления [Vlasenko N. A. et al. ZnS: Cr and ZnSe: Cr thin-film waveguide structures as electrically pumped laser media with an impact excitation mechanism //Annalen der Physik. – 2013. – Т. 525. – №. 12. – С. 889-905.].

Структурное совершенство кристаллической структуры имеет большое значение для электронной накачки. Но, не смотря на обилие работ, посвященных селениду цинка, нельзя отнести его к хорошо изученным материалам. Соответственно, структурированные знания о сильнолегированных ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) образцах практически отсутствуют. Процессы легирования приводят к изменениям в структуре и примесно-дефектном составе этих кристаллов. При этом результат сильно зависит от технологии и параметров легирования.

Предметом цикла наших работ является экспериментальное изучение влияния легирования Fe кристаллов ZnSe и исследование возможности создания высокоэффективных лазеров ИК-диапазона (4-5 мкм) на основе кристаллов ZnSe,

легированных железом, при формировании инверсной населенности в ионах активатора путем ударного возбуждения горячими электронами.

К основным результатам относятся:

1) Получена люминесценция ионов железа в кристаллах селенида цинка при азотной и комнатной температурах с накачкой пучком электронов с энергией несколько десятков кэВ. в диапазоне 3.6-4.4 мкм. Регистрируемый спектр люминесценции, его кинетика и влияние на эти параметры температуры соответствуют переходу электрона с уровня 5T_2 на уровень 5E ионов железа. Именно этот переход обеспечивает генерацию в диапазоне 4.2-4.8 мкм при оптической накачке. Данный результат, по имеющейся у авторов информации получен впервые. Он подтверждает возможность создания инверсной населенности уровня 5T_2 с помощью накачки горячими электронами для создания ИК лазера. [1, 2, 6]

2) Исследована зависимость интенсивности и кинетики люминесценции в среднем ИК-диапазоне образованной переходом электронов с уровня 5T_2 на уровень 5E ионов железа в кристаллах ZnSe от концентрации железа при возбуждении ионов железа пучком электронов с энергией несколько десятков кэВ при комнатной и азотной температурах в интервале концентраций железа 0.01-14 ат.%. Обнаружено, что при концентрациях железа порядка 0.5-1 атом.% происходит смена механизма рекомбинации – передачи возбуждения ионам железа, которая приводит к росту интенсивности люминесценции и уменьшению времени релаксации электронов с уровня 5T_2 . Определено, что оптимальными для создания инверсной населенности ионов железа с помощью «горячих» электронов являются кристаллы монокристаллического ZnSe, легированные железом с концентрацией 0.5-1 ат.% и прошедшие процедуру отжига в атмосфере цинка. [7, 8]

3) На основе метода двухфотонной конфокальной микроскопии разработана уникальная методика, позволяющая осуществлять объемную томографию люминесцентных характеристик, времен жизни неравновесных носителей тока, находящихся как в зоне проводимости, так и при их захвате примесно-дефектными центрами, исследовать процессы взаимодействия примесно-дефектных центров с крупномасштабными дефектами структуры (дислокациями, границами зерен и т.д.). Используемые конфокальные микроскопы позволяют исследовать характеристики образцов на глубине до 3мм в диапазоне от 425 до 725 нм. [3, 4]

4) Детально исследованы с помощью указанной выше методики и стандартных методов оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, сканирующей Фурье-спектроскопии и т.д. легированные железом и хромом кристаллы ZnSe и ZnS. Показано, что в процессе легирования в кристаллах генерируется большое количество собственных точечных дефектов, что приводит к образованию локальных областей в кристаллах с их повышенной концентрацией. Выявлены области в кристаллах, в которых рекомбинация носителей тока идет в основном через атомы железа. [5]

5) Показано, что в кристаллах ZnSe:Fe в результате легирования как минимум два типа примесно-дефектных центра (ПДЦ) образуют области с повышенной интенсивностью люминесценции, идущие параллельно плоскости, с которой, ведется легирование. Данный факт наблюдается в результате легирования всех исходно нелегированных кристаллов при любых способах легирования. Кроме того, он зарегистрирован также и в кристаллах ZnS:Fe. Это свидетельствует в пользу его

достаточно универсального характера и, возможно, это явление может происходить и при легировании других полупроводников группы A2B6 ионами металлов с помощью термодиффузии. Для объяснения этого факта предложена модель, основанная на образовании двух типов ПДЦ в процессе легирования на поверхности кристалла или в приповерхностной области и их диффузии в его объем. [9, 10]

6. Зарегистрирован факт подавления интенсивности краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа в кристаллах ZnSe:Fe и обнаружен эффект ее восстановления в результате отжига в атмосфере цинка. Эффект восстановления объясняется на основе предположения об очистке основной части объема кристалла от ПДЦ обеспечивающего канал рекомбинации неравновесных носителей через ионы железа. [7, 8]

Публикации

1. А.А.Гладилин, Э.С.Гулямова, В.П.Данилов, Н.Н.Ильичев, В.П.Калинушкин, И.Н.Один, П.П.Пашинин, Р.Р.Резванов, А.В.Сидорин, М.И.Студеникин, В.А.Чапнин, М.В.Чукичев ИК люминесценция монокристаллов ZnSe:Fe²⁺ при возбуждении электронным пучком // Квантовая электроника. – 2016. – Т.46 - №6
2. A.A. Gladilin, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, E. M. Gavrischuk, N. A. Timofeeva Photoluminescent tomography of ZnSe bulk crystals // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V.690 – No.1
3. Е. М. Гаврищук, А. А. Гладилин, В. П. Данилов, В. Б. Иконников, Н. Н. Ильичев, В. П. Калинушкин, А. В. Рябова, М. И. Студеникин, Н. А. Тимофеева, О. В. Уваров, В. А. Чапнин Исследование распределения центров люминесценции внутри объема исходных и легированных железом и хромом поликристаллов CVD-ZnSe методом двухфотонной конфокальной микроскопии // Неорганические материалы. – 2016. – Т.52 - №11 – с. 1-8
4. Kalinushkin V. P., Uvarov O. V., Gladilin A. A. Photoluminescent Tomography of Semiconductors by Two-Photon Confocal Microscopy Technique //Journal of Electronic Materials. – 2018. – Т. 47 – С. 5087-5091

Конференции

5. A.A. Gladilin, V.P. Kalinushkin, N.N. Ilichev, V.P. Danilov, V.A. Chapnin, E.S. Gulyamova, P.P. Pashinin, A.V. Sidorin, M.V. Chukichev, R.R. Rezvanov, I.N. Odin Single crystal ZnSe:Fe²⁺ infrared luminescence with electron beam excitation // Труды международной конференции «ICONO/LAT 2016». (26-30 сентября 2016)
6. Chukichev M.V., Chegnov V.P., Rezvanov R.R., Chegnova O.I., Kalinushkin V.P., Gladilin A.A. Mid-IR cathodoluminescence of zinc selenide highly-doped with iron //2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2018. – С. 156-156
7. Чукичев М.В., Чегнов В.П., Резванов Р.Р., Чегнова О.И., Калинушкин В.П., Гладилин А.А. Катодоллюминесценция диффузионных структур ZnSe:Fe в средней ИК области спектра // XXV Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – АО "НПО "Орион", 2018. – С. 261-262
8. Гладилин А.А., Ильичев Н.Н., Калинушкин В. П., Студеникин М.И., Уваров О. В., Чапнин В.А., Гаврищук Е. М., Тимофеева Н.А. Пространственное распределение центров люминесценции в видимом диапазоне в легированных железом селенидах и сульфидах цинка // Высокочистые вещества и материалы получение, анализ, применение. – сборник тезисов XVI Всероссийской

конференции и IX Школы молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых, 2018. – С. 78.

9. Гладилин А.А., Ченцов С.И., Кривобок В.С., Уваров О.В., Калинушкин В.П. Распределение центров люминесценции в ZnSe:Fe // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Программа и материалы 17-й Международной научной конференции-школы. – НИ МГУ им. Н.П. Огорева, 2018 – С. 142-143