

Оже-эффект тушения свободными электронами возбужденного состояния Fe^{2+} в ZnSe

Н.Н.Ильичев, Г.А.Буфетова, Э.С.Гулямова, П.П.Пашинин, А.В.Сидорин, В.В.Туморин, В.П.Калинушкин, Е.М.Гаврищук, Д.В.Савин, С.А.Родин, В.Б.Иконников

Экспериментально обнаружено влияние свободных электронов в кристалле ZnSe:Fe²⁺ на нелинейное пропускание мощного лазерного излучения с длиной волны 2940 нм при комнатной и низкой температурах. Использовались образцы ZnSe:Fe²⁺, легированные дополнительно Al. В сильном поле (пиковая интенсивность около 4.6 МВт/см²) пропускание образца ZnSe:Fe:Al с электронной проводимостью практически такое же, как и в слабом поле, и при низкой, и при комнатной температуре. Отсутствие увеличения пропускания этого образца для мощного излучения интерпретировано как увеличение интенсивности насыщения поглощения Fe²⁺ на этой длине волны, что является следствием уменьшения времени жизни возбужденного состояния Fe²⁺. Уменьшение времени жизни связывается с известным эффектом Оже тушения люминесценции примеси в полупроводниках свободными электронами.

Ключевые слова: эффект Оже, свободные электроны, ZnSe:Fe²⁺, нелинейное пропускание.

1. Введение

Одним из материалов, на основе которого созданы твердотельные лазеры, работающие в области длин волн около 4 мкм, является кристалл ZnSe, легированный Fe²⁺. Впервые о получении генерации на этом кристалле было сообщено в работе [1]. Особенностью этого материала является сильная зависимость времени жизни верхнего уровня железа от температуры [1], которое меняется от 105 мкс при 120 К [1] до 355 нс при 300 К [2]. Такая особенность в литературе объясняется пересечением конфигурационных потенциальных кривых электронных состояний иона Fe²⁺ в ZnSe и сильным электрон-фононным взаимодействием (см., напр., [3]).

Однако хорошо известен эффект тушения люминесценции примесных центров в полупроводниках за счет передачи их возбуждения свободным носителям заряда или мелким примесным центрам, которые при этом ионизируются (эффект Оже). Работ, посвященных этому эффекту, достаточно много. Не претендуя на полноту обзора, выделим несколько, которые, по нашему мнению, наиболее близко относятся к теме настоящей работы. Так, в работе [4] показано, что свободные носители в ZnSe:Mn влияют на кинетику люминесценции Mn²⁺, уменьшая время жизни верхнего уровня примеси. В работе [5] исследованы процессы оже-тушения люминесценции ионов Mn²⁺ в электропроводящем кристалле CdF₂:(Mn, Y). Показано, что наличие свободных электронов приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния Mn²⁺ за счет эффекта Оже. В этой работе также обнаружено, что в кристалле CdF₂:(Mn, Y) при малой концентрации Y пере-

дача возбуждения иона Mn²⁺ свободным электронам примерно в 500 раз более вероятна, чем мелким примесным центрам. В работах [6, 7] исследовалась электролюминесценция Eg в кристалле Si и было показано, что процессы оже-тушения люминесценции свободными носителями приводят к существенному снижению квантовой эффективности электролюминесценции в устройствах на основе непрямозонных полупроводников.

Скорость оже-релаксации возбужденного состояния примесных центров прямо пропорциональна концентрации свободных носителей. В перечисленных выше работах [4–7] экспериментально наблюдалось уменьшение времени затухания люминесценции с увеличением температуры, что было следствием увеличения концентрации свободных носителей.

Можно предположить, что температурная зависимость времени затухания люминесценции иона Fe²⁺ в кристалле ZnSe также объясняется эффектом Оже тушения люминесценции свободными электронами. При увеличении температуры свободные электроны в зоне проводимости могут образовываться за счет опустошения ловушек, уровни энергии которых находятся в запрещенной зоне кристалла. Наличие этих уровней может быть связано с дефектами решетки или неконтролируемыми примесями в кристалле ZnSe.

Цель настоящей работы – проверка на качественном уровне влияния свободных носителей заряда в кристалле ZnSe:Fe²⁺ на время жизни возбужденного состояния иона Fe²⁺. Так как квантовый выход люминесценции иона Fe²⁺ при комнатной температуре мал (~0.001), то измерение времени затухания люминесценции представляет определенную сложность. Поэтому исследовалось нелинейное пропускание кристаллов ZnSe:Fe²⁺. Этот метод позволяет измерить интенсивность насыщения поглощения на длине волны зондирующего излучения. Поскольку последняя обратно пропорциональна времени затухания люминесценции, то тем самым можно оценить и это время. Особенно хорошо такой метод работает в случае сильно потушенных примесных центров. Свободные носители в образцах ZnSe:Fe²⁺ создавались дополнительным легированием Al.

Н.Н.Ильичев, Г.А.Буфетова, Э.С.Гулямова, П.П.Пашинин, А.В.Сидорин, В.В.Туморин, В.П.Калинушкин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: ilichev@kapella.gpi.ru

Е.М.Гаврищук, Д.В.Савин, С.А.Родин, В.Б.Иконников. Институт химии высококичтых веществ им Г.Г.Девярых РАН, Россия, 603950 Н. Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 25 сентября 2019 г.

2. Условия эксперимента и образцы

Установка для измерения нелинейного пропускания образцов, а также процедура измерения и обработки данных описана в [8,9]. Здесь ограничимся только тем, что пропускание измерялось двумя фотоприемниками типа PD29, которые регистрировали сигналы на входе в образец и на его выходе. Погрешность измерения пропускания оценена как 2%. Пиковая (в максимуме поперечного распределения) плотность энергии излучения с длиной волны 2940 нм на входе была 1.2–1.3 Дж/см², длительность импульса составляла 280 нс, а пиковая интенсивность – 4.6 МВт/см². Площадь поперечного сечения лазерного пучка на входе была 0.0052 см². После обработки результатов измерений находился коэффициент пропускания образца в зависимости от времени во время действия мощного лазерного импульса.

Измерялось пропускание для мощного и для ослабленного в 200 раз излучения. Ниже все результаты измерения пропускания при высокой мощности обозначены как измерения в сильном поле и отмечены буквой *s*. Измерения пропускания с ослабленным излучением обозначены как измерения в слабом поле и отмечены буквой *w*.

Методика изготовления легированных ионами железа и алюминия образцов селенида цинка заключалась в следующем. Первоначально выполнялось легирование поверхности образца методом электронно-лучевого испарения наносилась пленка железа (толщиной ~ 1 мкм), затем образец помещался в камеру газостата и проводилось диффузионное легирование в условиях горячего изостатического прессования (НИР) при температуре 1250 °С и давлении аргона в камере $P = 950$ МПа. Время обработки образца составляло 22 ч. Затем образец помещали в кварцевую ампулу с источником алюминия, размещенном в графитовом тигле, и проводили диффузионный отжиг в атмосфере Zn в течение 20 ч при 1050 °С. Для проведения оптических измерений полученный образец подвергался высококачественному химико-механическому полированию. Для измерений эффекта Холла из легированного образца вырезался параллелепипед размером 5 × 5 × 3 мм. Было установлено, что полученный образец обладал n-типом проводимости при концентрации свободных электронов 7×10^{15} см⁻³. Этот образец далее обозначается № 704.

Спектр пропускания образца № 704 при комнатной температуре в области длин волн 1500–25000 нм приведен на рис. 1,а. Отметим уменьшение пропускания образца для длин волн больше 5000 нм, которое обусловлено поглощением на свободных электронах. Чтобы определить, какая часть излучения с длиной волны 2940 нм поглощается Fe²⁺, а какая – свободными носителями, на основе рис.1,а построены зависимости оптической плотности образцов от длины волны (рис.1,б).

Оптическая плотность, обусловленная поглощением излучения свободными носителями, описывалась феноменологически степенной функцией $D_f(\lambda) = a(\lambda/\lambda_0)^m$, где $\lambda_0 = 10000$ нм, $a = 10.8$, $m = 3.15$ (длины волн λ выражены в нм). Этот вид функции наилучшим образом описывает экспериментальные данные. В результате найдены пропускание образца на длине волны 2940 нм с учетом отражения от торцов $T_{\text{exp}} = 30\%$, пропускание центров $T_c = 38\%$ и пропускание, обусловленное поглощением на свободных носителях, $T_{\text{free}} = 80\%$ (последнее значение является максимально возможным пропусканием образца в сильном поле). На рис.1,б приведены графики оптической плотности образца,

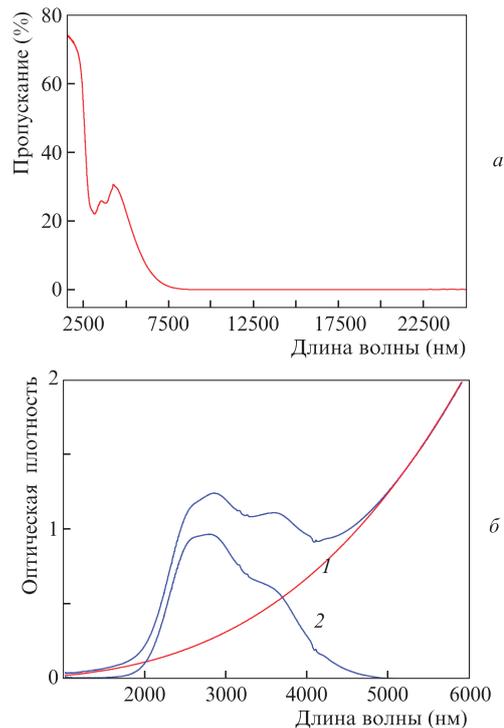


Рис.1. Спектр пропускания образца ZnSe:Fe²⁺ №704, легированного Al (а), и оптическая плотность $\ln(1/T)$ этого образца (б), а также оптическая плотность свободных носителей (1) и примесных центров (2) в образце; T – пропускание.

оптической плотности, обусловленной поглощением на свободных электронах, а также оптической плотности, обусловленной поглощением на ионах Fe²⁺.

На рис.2 приведены зависимости пропускания образца во время действия импульса излучения. Видно, что при комнатной температуре изменение пропускания образца во время действия импульса мощного излучения оказывается в районе 2%, что близко к погрешности измерений. При низкой температуре изменение пропускания находится в пределах 2%–3%, а максимальное пропускание образца составляет 26%–28%. Это значение значительно меньше предельно возможного значения (80%), оцененного выше из спектров пропускания при комнатной температуре (см. рис.1). Необходимо отметить, что значения пропускания, измеренные в разных местах образца, несколько отличались друг от друга, что, видимо, связано с неоднородностью образца.

3. Обсуждение результатов измерений

Отсутствие изменения пропускания образца, легированного Al, в сильном поле объясняется тем, что интенсивность использовавшегося нами в эксперименте мощного излучения недостаточна для того, чтобы вызвать заметное изменение пропускания образца.

Оценим интенсивность насыщения поглощения в образце, исходя из полученных экспериментальных данных. Распространение плоской волны в среде с насыщением описывается известным уравнением (см., напр., [10,11]) $dI/dz = -\alpha_0 I(1 + II_s)^{-1}$, где I – интенсивность излучения в среде; I_s – интенсивность насыщения поглощения; α_0 – ненасыщенный коэффициент поглощения. Из этого уравнения можно оценить интенсивность насыщения: $I_s \approx I_m(T_0/\Delta T)(1 - T_0)$, где T_0 – пропускание образца в слабом поле; ΔT – изменение пропускания под действием мощного излучения

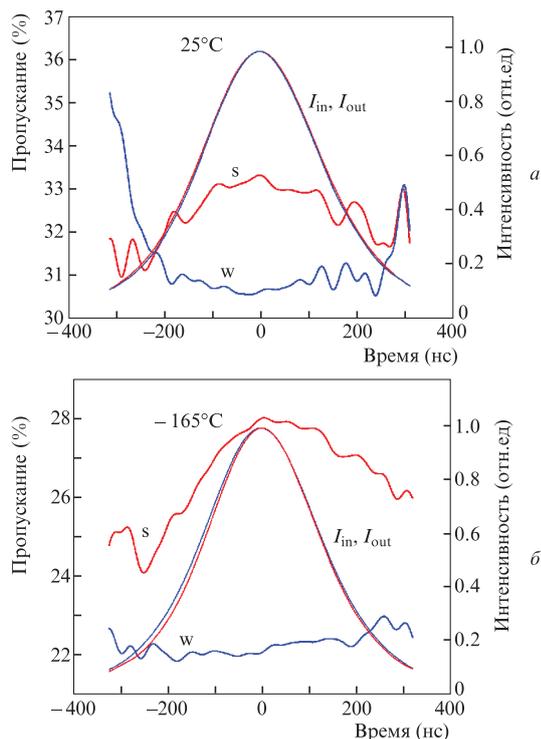


Рис.2. Зависимости пропускания образца и интенсивности лазерного импульса на входе I_{in} и выходе I_{out} образца от времени в условиях сильного s и слабого w полей при разных температурах.

($\Delta T \ll T_0$); I_{in} – интенсивность излучения на входе в образец. Тогда при $I_{in} = 4.6$ МВт/см², $T_0 = 0.33$, $\Delta T < 0.02$ для интенсивности насыщения получаем $I_s > 50$ МВт/см². Исходя из этого значения интенсивности, можно оценить сверху значение времени жизни возбужденного состояния. Интенсивность насыщения поглощения, когда верхний уровень резонансного перехода быстро релаксирует на промежуточный уровень, есть $I_s = \hbar\omega/\sigma\tau$, где $\hbar\omega$ – энергия кванта излучения; σ – сечение поглощения; τ – время жизни возбужденного состояния центра. При сечении поглощения Fe^{2+} в ZnSe на длине волны 2940 нм $\sigma = 10^{-18}$ см² [1] и при энергии кванта излучения $\hbar\omega = 0.68 \times 10^{-19}$ Дж получаем оценку времени жизни τ верхнего уровня Fe^{2+} менее 1.3 нс.

В легированных только Fe^{2+} образцах ZnSe время жизни при комнатной температуре составляет 355 нс [2], при этом $I_s = 0.2$ МВт/см². Увеличение интенсивности насыщения поглощения для резонансного излучения в образце ZnSe:Fe:Al объясняется сокращением времени жизни возбужденного состояния иона Fe^{2+} , которое мы объясняем известным эффектом Оже тушения примеси свободными электронами (см., напр., [4, 5]).

Незначительное увеличение пропускания при низкой температуре, которое видно на рис.2,б, можно объяснить уменьшением плотности свободных электронов (энергия ионизации Al в ZnSe порядка 26.3 мэВ [12]) при уменьшении температуры. Однако форма зависимости изменения пропускания от времени на рис.2,б не повторяет форму импульса излучения лазера, как это должно быть, если время жизни возбужденного состояния значительно меньше длительности зондирующего импульса. Видимо, в этом случае проявляет себя неоднородность образца, когда в нем имеются области, где ионы Fe^{2+} потушены слабо.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при комнатной и низкой температурах подавляющее

большинство ионов Fe^{2+} в образце потушено полностью, что обусловлено относительно высокой концентрацией Al, который является мелким донором. Возбужденный ион Fe^{2+} взаимодействует как со свободными электронами зоны проводимости, так и с примесным центром Al, когда при передаче возбуждения за счет эффекта Оже происходит его ионизация. В работе [5] показано, что для $CdF_2:(Mn, Y)$ взаимодействие возбужденной примеси с электронами происходит значительно эффективнее, чем взаимодействие с мелкими донорами, ввиду того что энергия взаимодействия с последними сильно падает с увеличением расстояния между примесью и мелким донором. Поэтому мы предполагаем, что основной вклад в тушение ионов Fe^{2+} дают свободные электроны.

4. Выводы

1. Образец ZnSe:Fe²⁺, легированный Al, при комнатной и низкой температурах практически не просветляется под действием мощного лазерного излучения. Нами предложено объяснение такому поведению пропускания, которое заключается в том, что взаимодействие иона Fe^{2+} со свободными электронами приводит к сокращению времени жизни возбужденного состояния иона Fe^{2+} за счет эффекта Оже и к увеличению интенсивности насыщения поглощения резонансного излучения.

2. Необходимы дополнительные эксперименты для исследования степени влияния свободных носителей на время жизни возбужденного состояния иона Fe^{2+} в кристалле ZnSe. Возможно, что совершенствование технологии изготовления кристаллов ZnSe:Fe²⁺ позволит увеличить время жизни возбужденного состояния иона Fe^{2+} при комнатной температуре и создать образцы, в которых это время будет таким же, как и при низкой температуре.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Технологический и диагностический центр для производства, исследования и аттестации микро- и наноструктур» Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 5 «Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов», а также при частичной поддержке грантов РФФИ № 19-02-00294 и № 18-29-20048. В части, связанной с разработкой технологии и изготовлением образцов ZnSe:Fe²⁺, работа поддержана грантом РФФИ № 19-13-00205.

- Adams J.J., Bibeau C., et al. *Opt. Lett.*, **24** (23), 1720 (1999).
- Акимов В.И., Воронов А.А., Козловский В.И. и др. *Квантовая электроника*, **36**, 299 (2006) [*Quantum Electron.*, **36**, 299 (2006)].
- Fedorov V.V. et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **42** (9), 907 (2006).
- Ayling S.G., Allen J.W. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**, 4251 (1987).
- Suchocki A., Langer J.M. *Phys. Rev. B*, **39** (11), 7905 (1989).
- Palm J., Gan F., Zheng B., et al. *Phys. Rev. B*, **54** (24), 17603 (1996).
- Priolo F., Presti C.D., Franzò G., et al. *Phys. Rev. B*, **73**, 113302 (2006).
- Ильичев Н.Н., Буфетова Г.А., Гулямова Э.С. и др. *Квантовая электроника*, **47**, 111 (2017) [*Quantum Electron.*, **47**, 111 2017].
- Il'ichev N.N., Bufetova G.A., et al. *Laser Phys.* **29**, 025002 (2019).
- Il'ichev N.N., in *Principles of solid-state lasers. Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems And Applications*. Ed. by B.Denker, E.Shklovsky (Woodhead Publ., 2013, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, book 35, pp 171–192).
- Koehler W. *Solid State Laser Engineering* (New York: Springer Science+Media Inc, 2006).
- Merz J.L., Kukimoto H., et al. *Phys. Rev. B*, **6** (2), 545 (1972).