

Кинетика затухания люминесценции примесных центров Fe^{2+} в поликристаллическом кристалле ZnSe при возбуждении электронным пучком

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

Измерена кинетика затухания люминесценции ионов Fe^{2+} в поликристаллическом кристалле ZnSe при азотной температуре и возбуждении коротким импульсом ускоренных электронов. Зависимость интенсивности люминесценции от времени отличается от экспоненциальной, наблюдаемой при возбуждении люминесценции коротким световым импульсом. Дано теоретическое описание полученной неэкспоненциальной зависимости. В основу объяснения положен эффект тушения возбужденного состояния иона Fe^{2+} свободными электронами объемного заряда тока ускоренных электронов в образце (эффект Оже). Показано, что релаксация объемного заряда после снятия ускоряющего электроны напряжения вносит существенный вклад в кинетику затухания люминесценции примеси.

Ключевые слова: эффект Оже, кристалл $ZnSe:Fe^{2+}$, возбуждение люминесценции электронным ударом.

1. Введение

Кристалл $ZnSe:Fe^{2+}$ является одним из активных материалов твердотельных лазеров, излучающих в спектральном диапазоне 4–5 мкм [1–4]. В настоящее время накачка созданных на основе этого материала лазеров, как, впрочем, и всех лазеров с активными элементами на основе твердотельных материалов с примесными центрами, осуществляется оптическим излучением. Однако ведутся работы по возбуждению примесных центров в данном материале электронным ударом. В работе [5] зарегистрирована люминесценция иона Fe^{2+} в ZnSe при возбуждении ее коротким импульсом ускоренных электронов. В кристалл ZnSe помимо Fe^{2+} вводят также другие двухвалентные ионы группы железа, например Cr^{2+} , и имеется ряд работ, в которых исследовалось возбуждение иона Cr^{2+} электронным ударом. Не останавливаясь на подробном обзоре работ, связанных с исследованием $ZnSe:Cr^{2+}$, выделим относительно недавнюю работу [6], где наблюдалась люминесценция иона Cr^{2+} в кристалле ZnSe, дополнительно легированном ионами алюминия, при протекании тока через него.

Кинетика затухания люминесценции возбужденных ионов Fe^{2+} при низкой температуре, наблюдавшаяся в рабо-

те [5], имеет сложный характер, и пока нет объяснения временной зависимости интенсивности люминесценции этих центров.

В настоящей работе измерена кинетика затухания люминесценции ионов Fe^{2+} в поликристаллическом CVD-ZnSe при азотной температуре и возбуждении коротким импульсом ускоренных электронов. Проведено исследование поликристалла CVD-ZnSe в отличие от работы [5], где использовался монокристалл ZnSe. Структурно монокристалл $ZnSe:Fe^{2+}$ и CVD-ZnSe: Fe^{2+} являются разными материалами. Дано объяснение наблюдавшейся кинетики затухания люминесценции.

2. Описание эксперимента

В качестве исходного материала использовался кристалл ZnSe, синтезированный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-ZnSe). Образец $ZnSe:Fe^{2+}$ был изготовлен в виде диска с диаметром 20 мм и толщиной 4 мм. Процедура изготовления заключалась в следующем. На одну из полированных поверхностей двух дисков ZnSe электронно-лучевым способом в вакууме наносилась пленка железа. Толщина пленки составляла ~1 мкм. Диски с пленкой железа помещались в заполненную аргоном кварцевую ампулу, запаивались в ней и подвергались отжигу при температуре 1000 °С в течение 60 ч для растворения пленки и диффузии железа в глубь образцов. Затем диски полировались и укладывались в виде сборки таким образом, чтобы их легированные поверхности соприкасались между собой. Полученную сборку устанавливали в графитовую пресс-форму, изолированную от селенида цинка фольгой из терморасширенного графита. Пресс-форму с образцом помещали в установку горячего прессования, нагревали в вакууме до температуры 1000 °С и выдерживали при максимальной температуре 180 мин с приложением одноосного давления 25 МПа. В результате этой обработки происходило диффузионное сращивание

Н.Н.Ильичев, А.А.Гладилин, Э.С.Гулямова, В.П.Калинушкин, С.А.Миронов, А.В.Сидорин, П.П.Пашинин, В.В.Туморин. 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 высококичистых веществ им. Г.Г.Десятых РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49
М.В.Чукичев. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 15 ноября 2019 г., после доработки – 22 апреля 2020 г.

дисков между собой. Далее образец подвергали высокотемпературной газостатической обработке в аргоне в течение 28 ч при давлении 100 МПа и температуре 1300 °С. Более подробно методика изготовления образцов ZnSe с внутренним легированием железом описана в [7]. После завершения процедуры сращивания получался образец $ZnSe:Fe^{2+}:ZnSe$. Он имел форму диска, внутри которого находилась плоская область, легированная Fe^{2+} и расположенная перпендикулярно оси диска. Толщина ее была равна ~2 мм. Диск использовался как заготовка, из которой плоскопараллельная пластина толщиной 2 мм вырезалась так, чтобы поверхности пластины были параллельны оси диска. При этом область, легированная Fe^{2+} , выходила на поверхности пластины в виде полос. Данные поверхности полировались. При облучении пластины электронный пучок воздействовал на указанную область, а также на соседние, слаболегированные железом области.

При возбуждении люминесценции ионов Fe^{2+} в кристалле ZnSe ускоренные электроны падали на кристалл, расположенный на аноде электронной пушки и находящийся с ним в омическом контакте. Возбуждение люминесценции проводилось импульсом электронов длительностью ~250 нс при ускоряющем напряжении ~40 кВ и максимальном токе 30–100 мА. Более подробно методика эксперимента описана в работе [5]. Регистрировалось излучение люминесценции с длиной волны вблизи 4000 нм.

На рис.1 показана зависимость от времени натурального логарифма нормированной на максимум интенсивности люминесценции ионов Fe^{2+} при азотной температуре (кривая 1). Там же приведена линейная зависимость $f(t) = t/\tau_r$ при времени жизни возбужденного состояния Fe^{2+} $\tau_r = 65$ мкс, которая соответствует экспоненциальному закону затухания люминесценции (кривая 2). Видно, что экспериментальная зависимость на начальном участке (сразу после окончания действия электронного импульса) заметно отличается от линейной и становится близкой к ней при временах, превышающих 50 мкс. Эти особенности кинетики люминесценции особенно отчетливо видны при сопоставлении кривых 1 и 2.

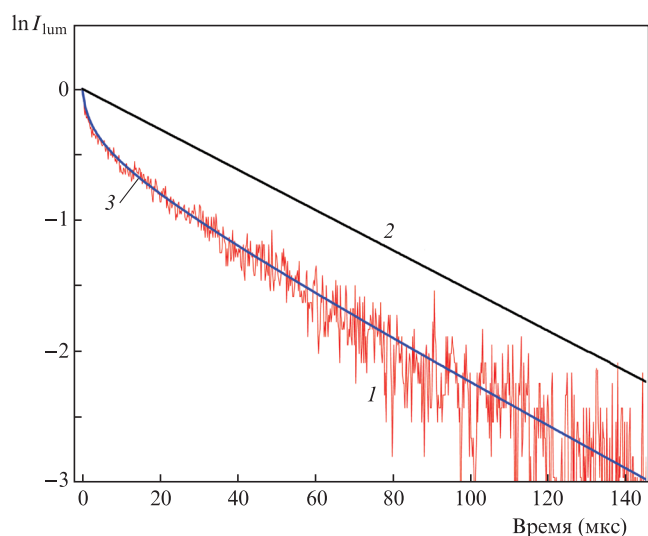


Рис.1. Зависимость натурального логарифма нормированной на максимум интенсивности I_{lum} люминесценции Fe^{2+} в ZnSe от времени (1), линейная зависимость, соответствующая экспоненциальной кинетике затухания люминесценции (2) и расчетная кривая (3).

3. Обсуждение результатов

В работе [8] показано, что дополнительное легирование кристалла $ZnSe:Fe^{2+}$ ионами алюминия, который является мелким донором, приводит к тому, что пропускание образца для излучения с длиной волны 2940 нм практически не зависит от его интенсивности (при интенсивности, меньшей 4.6 МВт/см²) как при комнатной, так и при низкой температуре. Отсутствие изменения пропускания образца для мощного излучения в [8] было объяснено увеличением интенсивности насыщения перехода для резонансного излучения за счет уменьшения времени жизни верхнего уровня Fe^{2+} .

Уменьшение времени жизни возбужденного состояния иона Fe^{2+} , в свою очередь, было связано с проявлением эффекта Оже тушения люминесценции примеси свободными электронами (см., напр., [9, 10]), которые присутствовали в образце в результате его дополнительного легирования ионами алюминия.

При возбуждении образца $ZnSe:Fe^{2+}$ электронным ударом электроны пучка в образце должны влиять на кинетику люминесценции ионов Fe^{2+} . Рассмотрим возбуждение люминесценции в образце $ZnSe:Fe^{2+}$ с помощью электронного удара. Образец находится на аноде электронной пушки. Ускоренные в вакууме электроны падают на образец и, потеряв энергию в тонком приповерхностном слое материала на возбуждение электрон-дырочных пар и нагрев материала, заселяют зону проводимости и дрейфуют в образце под действием электрического поля, которое создается внешним источником. Для ускоряющего напряжения 40 кВ длину пробега электронов в ZnSe можно оценить как 4–5 мкм (см., напр., [11]), при этом толщина образца значительно больше указанной величины. Считаем, что именно в данной области образуются возбужденные ионы Fe^{2+} , люминесценция которых регистрировалась. При протекании тока в образце в нем возникает объемный заряд, состоящий из электронов проводимости. После снятия напряжения с анода этот заряд стекает на заземленный анод. Будем полагать, что сопротивление перехода образец–анод равно нулю и что экситоны, образующиеся в образце под действием электронного удара, после снятия напряжения с анода высвечиваются за время, значительно меньшее длительности импульса электронов. Основанием для этого служат данные работы [12], где измерено время высвечивания экситонов в ZnSe при температуре 18 К, которое оказалось равным ~0.2 нс. Поэтому в дальнейших расчетах, касающихся описания кинетики люминесценции после окончания действия электронного импульса, считаем, что экситонов нет. Часть свободных электронов может быть захвачена ловушками в запрещенной зоне, но в расчетах мы это не учитываем.

Свободные электроны в образце взаимодействуют с возбужденным ионом Fe^{2+} и за счет эффекта Оже тушат его люминесценцию. Опишем процесс затухания люминесценции примеси с учетом этого эффекта. Уравнение для зависимости концентрации n_c возбужденных ионов Fe^{2+} от времени после снятия напряжения с анода и прекращения импульса тока имеет вид

$$\frac{dn_c}{dt} = -\beta n_c n_c - \frac{n_c}{\tau_r}. \quad (1)$$

Здесь n_c — концентрация свободных электронов в образце; величина $-\beta n_c n_c$ — скорость изменения концентрации воз-

бужденных ионов Fe^{2+} , обусловленная конечным значением τ_r ; β – постоянная взаимодействия возбужденных ионов и свободных электронов; слагаемое $-\beta n_e n_c$ описывает скорость уменьшения концентрации возбужденных ионов Fe^{2+} за счет эффекта Оже. Возможное наличие ионов Fe^{3+} , которые должны образовываться в результате электронного удара, а также рекомбинацию Fe^{3+} и электронов в данной работе мы не рассматриваем, т. к. предполагаем, что реакция $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ происходит достаточно быстро. Отметим здесь, что в образце могут присутствовать также свободные электроны, связанные, например, с легирующими примесями. Концентрация таких электронов от времени не зависит, поэтому их наличие приведет к уменьшению времени τ_r вследствие тушения свободными электронами возбужденного состояния Fe^{2+} .

Уравнение (1) необходимо дополнить уравнением, описывающим зависимость концентрации электронов от времени. Найдем эту зависимость. Полный ток ускоренных электронов постоянен в каждом сечении электронного пучка как в вакууме, так и в кристалле. Пусть ток во время действия импульса электронов постоянен (прямоугольный импульс тока) и равен I_0 . Дрейфовая скорость свободных электронов в образце $v = \mu E_{in}$, где E_{in} – напряженность электрического поля в нем, обусловленная приложенным к аноду напряжением, а μ – дрейфовая подвижность электронов. Полный ток электронов в образце

$$I_0 = Sq n_e \mu E_{in}, \quad (2)$$

где S – площадь поперечного сечения электронного пучка в образце; q – заряд электрона.

Найдем поле E_{in} в образце во время действия импульса электронного тока. Для упрощения расчетов будем считать, что анод представляет собой проводящий шар радиусом R , на поверхности которого находится тонкий образец. Полагаем также, что образец покрывает всю площадь поверхности шара. При потенциале анода U_a на нем будет находиться заряд $Q_a = C_a U_a$. Поле внутри образца $E_{in} = Q_a / (4\pi \epsilon_0 \epsilon R^2)$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, а ϵ – диэлектрическая проницаемость образца. Считаем, что емкость анода $C_a = 4\pi \epsilon_0 R$ [13]. Примем также, что толщина образца h мала ($h \ll R$), и пренебрежем его вкладом в емкость анода. Тогда

$$E_{in} = \frac{U_a}{R\epsilon}. \quad (3)$$

Из (2) и (3) получим выражение для концентрации свободных электронов в образце (в области объемного заряда) во время прохождения через него импульса тока:

$$n_e = \frac{I_0 R \epsilon}{Sq \mu U_a}. \quad (4)$$

Будем считать плотность тока электронного пучка постоянной в поперечном сечении образца, тогда в рассматриваемой модели концентрация электронов этого тока однородна в пределах заряженной области образца. После снятия напряжения с анода и окончания действия импульса тока избыточный заряд уходит через поверхность образца, которая контактирует с анодом, на землю.

Найдем уравнение для изменения концентрации свободных электронов в образце после снятия напряжения с

анода. Уравнение непрерывности для концентрации электронов запишем в виде

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \text{div}(n_e \mu E) = 0.$$

Для электрического поля E имеем уравнение

$$\text{div}(\epsilon_0 \epsilon E) = q n_e.$$

Из этих уравнений следует, что

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \mu \frac{q n_e^2}{\epsilon \epsilon_0} + (E, \nabla n_e) \mu = 0.$$

Здесь электрическое поле E – это поле объемного заряда, которое должно определяться с учетом граничных условий в конкретной геометрии задачи. Можно найти решение последнего уравнения для плоского образца, когда начальное распределение концентрации электронов не зависит от координаты. В этом случае концентрация электронов в каждый момент времени не зависит от координат в пределах заряженной области, а ее зависимость от времени определяется уравнением

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \mu \frac{q n_e^2}{\epsilon \epsilon_0} = 0. \quad (5)$$

В нашем случае можно считать, что начальная концентрация свободных электронов в образце постоянна, в том числе и в области, где ионы Fe^{2+} возбуждены электронным ударом. Уравнение (5) имеет решение

$$n_e(t) = n_e(0) \left[1 + \mu \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} n_e(0) t \right]^{-1}, \quad (6)$$

где $n_e(0)$ – концентрация свободных электронов в момент снятия напряжения с анода.

Подставляя (6) в (1) и решая получившееся уравнение, находим для зависимости концентрации возбужденных ионов от времени выражение

$$\ln \left[\frac{n_c(t)}{n_c(0)} \right] = -a \ln \left(1 + \frac{t}{\tau_e} \right) - \frac{t}{\tau_r}. \quad (7)$$

Здесь $n_c(t)$ – концентрация возбужденных центров в зависимости от времени (момент времени $t = 0$ соответствует снятию напряжения с анода); $a = \beta \epsilon \epsilon_0 / (\mu q)$;

$$\tau_e = \frac{\epsilon \epsilon_0}{q \mu n_e(0)} \quad (8)$$

– характерное время релаксации заряда. Подставив в (8) выражение (4) и считая, что $n_e = n_e(0)$, получаем

$$\tau_e = \frac{S C_a U_a}{S_a I_0}, \quad (9)$$

где $S_a = 4\pi R^2$ – площадь поверхности анода. Отметим, что выражение (9) содержит величину $\tau = C_a U_a / I_0$, которая является временем, характерным для экспериментальной установки.

Уравнение (7) описывает зависимость интенсивности люминесценции возбужденных центров от времени, по-

сколькo она пропорциональна концентрации этих центров. На рис.1 приведена зависимость, рассчитанная по формуле (7) (кривая 3), которая построена при параметрах $\tau_e = 0.47$ мкс, $\tau_r = 65$ мкс и $a = 0.13$, обеспечивающих наилучшее согласие с экспериментальными данными. Видно, что зависимость хорошо описывает экспериментальные данные как при малых временах, сразу после окончания действия импульса электронов, так и при временах, превышающих 50 мкс.

Рассчитанная с использованием уравнения (8) концентрация электронов в момент снятия напряжения с анода $n_e(0) = 3.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ($\mu = 0.026 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [11], $\epsilon = 8.1$ [14]). Обратим внимание на то, что даже столь малая концентрация свободных электронов влияет на время жизни возбужденного состояния иона Fe²⁺.

По найденной экспериментально величине $a = 0.13$ можно оценить постоянную β . Если принять дрейфовую подвижность электронов μ в кристалле ZnSe равной $0.026 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [11], то получим константу взаимодействия свободных электронов с возбужденным ионом Fe²⁺ $\beta = 7.6 \times 10^{-12} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Значения концентрации электронов и константы β являются оценочными, т. к. для данного образца неизвестно значение подвижности свободных электронов.

Отдельного рассмотрения требует вопрос о том, насколько эффективно вторичные электроны и дырки, возникшие при торможении электрона в среде, будут тушить возбужденное состояние иона Fe²⁺. От ответа на этот вопрос зависит принципиальная возможность получения усиления излучения при использовании примесных ионов Fe²⁺ и возбуждении их электронным ударом.

4. Выводы

1. Измерена кинетика затухания люминесценции ионов Fe²⁺ в ZnSe при ее возбуждении коротким импульсом ускоренных электронов при азотной температуре. Полученная зависимость интенсивности люминесценции от времени заметно отличается от обычной экспоненциальной, которая наблюдается при возбуждении люминесценции коротким световым импульсом.

2. Дано объяснение наблюдавшейся временной зависимости интенсивности люминесценции ионов Fe²⁺ в ZnSe.

В основу теоретического описания положен эффект Оже тушения люминесценции примеси Fe²⁺ в кристалле свободными электронами объемного заряда тока электронного пучка. Показано, что релаксация объемного заряда существенно влияет на кинетику затухания люминесценции ионов Fe²⁺, которая наблюдается после окончания действия импульса ускоренных электронов на образце ZnSe:Fe²⁺.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 19-02-00294а и 18-29-20048, а также программы Президиума РАН № 5 «Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и био-объектов». В части, связанной с созданием технологии и изготовлением образцов ZnSe:Fe²⁺, работа поддержана грантом РНФ № 19-13-00205.

1. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., et al. *Opt. Lett.*, **24** (23), 1720 (1999).
2. Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **42** (9), 907 (2006).
3. Antonov V.A., Davydov A.A., Firsov K.N., et al. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **125** (9), 173 (2019).
4. Avetisov R.I., Balabanov S.S., Firsov K.N., et al. *J. Crystal Growth*, **491**, 36 (2018).
5. Гладилин 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., Чапнин В.А., Чукичев М.В. *Квантовая электроника*, **46** (6), 545 (2016) [*Quantum Electron.*, **46** (6), 545 (2016)].
6. Gafarov O., Watkins R., Fedorov V., Mirov S. *Proc. Laser Congress 2018 (ASSL)* (Boston, Mass., 2018, AW3A.4).
7. Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., et al. *Laser Phys. Lett.*, **15** (4), 045806 (2018).
8. Ильичев Н.Н., Буфетова Г.А., Гулямова Э.С. и др. *Квантовая электроника*, **49** (12), 1175 (2019) [*Quantum Electron.*, **49** (12), 1175 (2019)].
9. Ayling S.G., Allen J.W. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**, 4251 (1987).
10. Suchocki A., Langer J.M. *Phys. Rev. B*, **39** (11), 7905 (1989).
11. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).
12. Nauksson I.S., Kawakami Y., Fujita Sz., et al. *J. Appl. Phys.*, **83** (4), 2035 (1998).
13. Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. *Сборник задач по электродинамике* (М.: Наука, 1970).
14. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. *Акустические кристаллы. Справочник* (М.: Наука, 1982).