

Ю. Ф. Ваксман, В. В. Павлов, Ю. А. Ницук, Ю. Н. Пуртов

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Розглянуто вплив домішок перехідних елементів (на прикладі хрому і кобальту) на спектри оптичного поглинання кристалів селеніду цинку у видимій та інфрачервоній областях. Результати дослідження кристалів ZnSe:Cr,Co дозволили представити схеми електронних переходів, що ілюструють оптичні процеси в цих кристалах.

Рассмотрено влияние примесей переходных элементов (на примере хрома и кобальта) на спектры оптического поглощения кристаллов селенида цинка в видимой и инфракрасной областях. Результаты исследования кристаллов ZnSe:Cr,Co позволили представить схемы электронных переходов, иллюстрирующие оптические процессы в этих кристаллах.

Influence of transitional elements impurities (on the example of chrome and cobalt) on the optical absorption spectra of zinc selenide crystals in visible and infra-red regions is considered. The research results of the ZnSe:Cr,Co crystals allowed to represent the scheme of electronic transitions, illustrating optical processes in these crystals.

Введение. В настоящее время актуально изучение кристаллов группы A_2B_6 , легированных переходными элементами (Cr, Co, Ni, Fe и др.). Это связано с тем, что для таких кристаллов характерны внутрицентровые переходы в незаполненных $3d$ -оболочках этих атомов – поглощение и люминесценция, характеризующаяся спектром в инфракрасной (ИК) области (1-5 мкм) и высоким квантовым выходом. Исследуемые кристаллы могут служить активными средами для лазеров с перестраиваемой длиной волны ИК-излучения. Такие лазеры применяют в медицине, биологии, а также в различных спектроскопических исследованиях. В настоящее время достигнут существенный прогресс в изготовлении лазеров ИК-излучения. В частности, в ряде работ сообщается о лазерной генерации на кристаллах ZnSe, легированных хромом [1, 2]. В качестве активного элемента лазера использовались образцы, вырезанные из монокристаллического материала, концентрация хрома в котором находилась в пределах 10^{18} - 10^{19} см⁻³.

Пропускание кристаллов ZnSe:Co, Fe, Cr в ИК-области является нелинейным. Благодаря этому указанные кристаллы нашли свое применение в качестве пассивных затворов лазеров, излучающих в ИК-диапазоне. Интерес к таким лазерам вызван тем, что их излучение считается безопасным для зрения. Это определяет возможность применения данных лазеров в дальномерах [3].

Несмотря на определенный успех, существует ряд нерешенных важных задач, что сдерживает дальнейшее применение кристаллов ZnSe:Cr и ZnSe:Co на практике. Среди них такие: совершенствование технологии получения легированных кристаллов; недостаточные исследования оптических характеристик кристаллов ZnSe:Cr и ZnSe:Co в видимой и ближней ИК-области.

Целью данной работы является выяснение влияния примесей хрома и кобальта на спектры поглощения в видимой и ИК-областях кристаллов селенида цинка, определение природы оптических переходов, а также определение положения основных уровней примесей хрома и кобальта в запрещенной зоне селенида цинка.

1. Методика эксперимента

Образцы ZnSe:Cr,Co, исследуемые в данной работе, были получены по технологиям, которые описаны нами ранее [4, 5]. Легирование кристаллов хромом проводилось путем диффузии из металлического слоя, напыленного в вакууме на одну или

обе поверхности образца. Кристаллы с напыленным металлическим слоем подвергались высокотемпературному отжигу в парах цинка, который осуществлялся в откачанных до давления 10^{-5} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Отжики проводились в температурном диапазоне 1073-1273 К, время диффузии составляло 2-30 ч. Для получения кристаллов ZnSe:Co применялся метод, в котором источником примеси служил металлический кобальт в виде порошка. В кварцевую ампулу загружался кристалл ZnSe и порошкообразный кобальт. Ампула откачивалась на вакуумной установке до 10^{-5} мм рт. ст., а затем заполнялась аргоном и эвакуировалась. Диффузионный процесс осуществлялся при температурах 1173-1273 К в течение 5-10 ч. Кроме того, для более полного понимания природы процесса поглощения света кристаллами селенида цинка по аналогичным технологиям были также получены кристаллы ZnS и ZnTe, легированные хромом и кобальтом.

Спектры оптической плотности измерялись при помощи дифракционного спектрофотометра СФ-46 (в видимой области) и монохроматора МДР-6 с дифракционной решеткой 600 и 325 штр./мм (в ИК-области от 1 до 3 мкм). Спектры оптической плотности измерялись при температурах 77 и 293 К. Для исследований спектров фотопроводимости на поверхность кристаллов наносились индиевые контакты, которые формировались путем вжигания индия в вакууме при температуре ~ 600 К.

2. Спектры поглощения ионов Co^{2+} в монокристаллах ZnSe

Установлено [5], что при легировании кристаллов кобальтом происходит смещение края поглощения в сторону меньших энергий от 2.76 эВ для нелегированных кристаллов до 2.33 эВ для кристаллов, отожженных при 1273 К. Столь значительное смещение края поглощения (на 0.43 эВ) свидетельствует об образовании твердого раствора $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, имеющего меньшее значение ширины запрещенной зоны.

На низкоэнергетическом крыле края поглощения кристаллов ZnSe:Co обнаружено наличие серии слабых линий поглощения на 2.36, 2.43, 2.47 и 2.55 эВ (рис. 1). Линия 2.36 эВ, согласно данным [6], является бесфононной линией поглощения, обусловленной переходом $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(\text{H})$ из основного $^4\text{A}_2(\text{F})$ состояния в высокое возбужденное $^2\text{T}_1(\text{H})$ состояние иона Co^{2+} , расположенное вблизи зоны проводимости. Линии поглощения с большими энергиями ранее наблюдались в спектрах возбуждения ИК-люминесценции кристаллов ZnSe:Co.

Расстояния между рассматриваемыми 4-мя линиями поглощения, равные 80, 40 и 70 мэВ, заметно превосходят энергии фононов в ZnSe (не более 30 мэВ). Таким образом, эти линии не являются фононными повторениями. Максимумы оптической плотности на 2.36, 2.43 и 2.55 эВ совпадают с *L*, *M*, *N*-линиями поглощения, описанными в [7]. Аналогичная серия линий обнаружена в спектре поглощения кристаллов ZnS:Co (рис. 1, кривая 2). Эти линии смещены относительно *L*, *M*, *N*-линий, наблюдаемых в кристаллах ZnSe:Co, в сторону больших энергий на величину 0.18-0.19 эВ. В то же время разница в энергиях, соответствующих ширине запрещенной зоны кристаллов ZnS и ZnSe, составляет порядка 0.8 эВ. Это подтверждает предположение о том, что *L*, *M*, *N*-линии в кристаллах ZnS и ZnSe обусловлены внутрицентровыми переходами $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(\text{H})$, происходящими в пределах иона кобальта. Вместе с тем *L*, *M*, *N*-линии поглощения

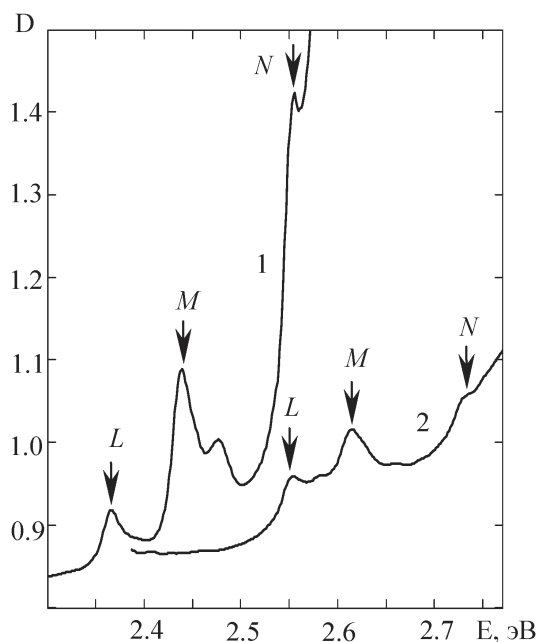


Рис. 1. Фрагмент края поглощения кристаллов ZnSe:Co (1) и ZnS:Co (2) при 77 К

не наблюдались на низкоэнергетическом крыле спектров ZnTe:Co. Это обусловлено тем, что положение края фундаментального поглощения ZnTe соответствует энергии меньшей энергии оптических переходов L , M , N -линий.

Оптическое поглощение кристаллов ZnSe:Co в ближней ИК-области характеризуется линиями на 1.64, 1.71 и 1.77 эВ (рис. 2). Линия поглощения на 1.64 эВ, согласно [8], является бесфононной. Она обусловлена переходами ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ в пределах иона кобальта. Две остальные линии наблюдаются нами впервые. Очевидно, они обусловлены переходами на расщепленные в результате спин-орбитального взаимодействия состояния иона кобальта ${}^4T_1(P)$. В среднем ИК-диапазоне наблюдаются полосы поглощения в двух областях, условно обозначенные как средняя-1 и средняя-2 области, максимумы которых приходятся на 0.83, 0.75 и 0.43 эВ (рис. 2). Первые две полосы соответствует переходам ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$, происходящим в пределах иона кобальта, а третья - переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ между основным ${}^4A_2(F)$ и ближайшим возбужденным состоянием иона кобальта ${}^4T_2(F)$. Аналогичные линии поглощения наблюдались и в кристаллах ZnS:Co и ZnTe:Co.

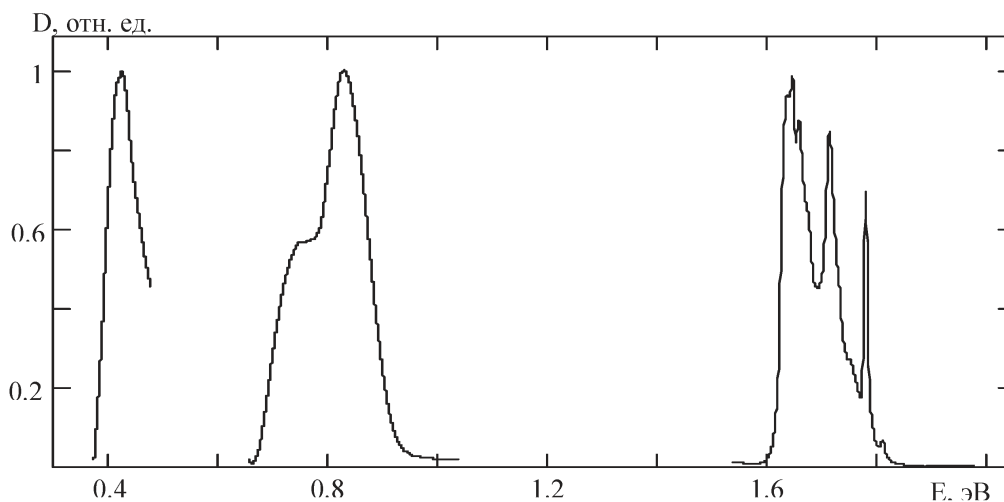


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристаллов ZnSe:Co в ИК-области, измеренные при 77 К

Полученные результаты спектрального анализа кристаллов ZnS:Co, ZnSe:Co, ZnTe:Co сведены в таблицу 1. В таблице 1 представлены значения энергий оптических переходов, которым соответствуют определенные линии поглощения, ширина запрещенной зоны (E_g) исследуемых образцов и радиусы анионов (R), окружающих ион кобальта в кристаллической решетке полупроводника. Из таблицы 1 видно, что изменение элементного состава исследуемых полупроводников приводит к спектральному смещению линий поглощения во всех наблюдаемых участках длин волн. В частности, в анионной последовательности $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ линии поглощения смещаются в сторону меньших энергий. Это смещение не может быть обусловлено изменением ширины запрещенной зоны полупроводника, поскольку изменение величины E_g в кристаллах ZnS, ZnSe, ZnTe значительно превосходит низкоэнергетическое смещение спектральных линий. Кроме того, анализ спектров поглощения убедительно показывает, что исследуемые спектры поглощения обусловлены внутрицентровыми переходами. Вместе с тем для внутрицентровых поглощательных и излучательных переходов возможны две причины, обуславливающие смещение спектральных линий в зависимости от изменения элементного состава кристаллов [9]. Во-первых, известно, что в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ коэффициент ковалентности уменьшается, что должно приводить к смещению полос поглощения в высокоэнергетическую область. Однако на эксперименте наблюдалось низкоэнергетическое смещение спектральных линий в кристаллах ZnS, ZnSe, ZnTe. Во-вторых, на смещение линий поглощения может влиять геометрический фактор, учитывающий изменение кристал-

Таблица 1
Спектральное положение (в эВ) линий поглощения кобальта в кристаллах ZnS, ZnSe и ZnTe при 77 К

Кристалл		ZnS			ZnSe			ZnTe		
Край поглощения $^4A_2(F) \rightarrow ^2T_1(H)$		2.73	2.61	2.55	2.55	2.43	2.36	--		
ИК- область	Ближняя $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$	1.86	1.80	1.73	1.78	1.71	1.64	1.53	1.47	1.38
	Средняя-1 $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$	0.86		0.76	0.83		0.75	0.73		0.67
	Средняя-2 $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)$	0.43			0.43			0.43		
	E_g , эВ (300K)	3.78			2.68			2.28		
R , нм		0.184			0.191			0.211		

лического поля вследствие увеличения радиуса анионов, окружающих ион Co^{2+} . Этот фактор для последовательности анионов $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ должен приводить к смещению спектральных линий в сторону меньших энергий, что и наблюдалось на эксперименте. Т. е. второй фактор влияет на расположение спектральных линий гораздо сильнее, чем первый. Таким образом, наблюдаемая нами зависимость спектрального положения линий поглощения кобальта от элементного состава кристаллов ZnS, ZnSe, ZnTe объясняется увеличением ионного радиуса анионов в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$. Это заключение подтверждается тем, что смещение линий поглощения ZnTe:Co относительно ZnSe:Co заметно больше, чем смещение линий ZnS:Co относительно ZnSe:Co. Это соответствует соотношению ионных радиусов серы, селена и теллура.

3. Исследование оптических свойств кристаллов ZnSe:Cr

На рис. 3 представлен спектр оптического поглощения кристаллов ZnSe:Cr, отожженных при 1073 К. В качестве эталона использовались нелегированные кристаллы ZnSe. Установлено, что при 77 К спектр поглощения в видимой области ZnSe:Cr состоит из серии линий с максимумами на 2.77, 2.72 и 2.38-2.43 эВ (448, 456 и 510-520 нм). Эти линии наблюдались нами и ранее [4] и интерпретируются следующим образом. Линии поглощения на 2.77 и 2.72 эВ обусловлены оптическими переходами типа зона-уровень. Широкая полоса поглощения на 2.38-2.43 эВ обусловлена внутризонными переходами в пределах иона хрома. Такое объяснение полос поглощения в видимой области подтверждается исследованиями кристаллов ZnS:Cr, в спектре поглощения которых проявляются аналогичные полосы. Синие полосы (2.77 и

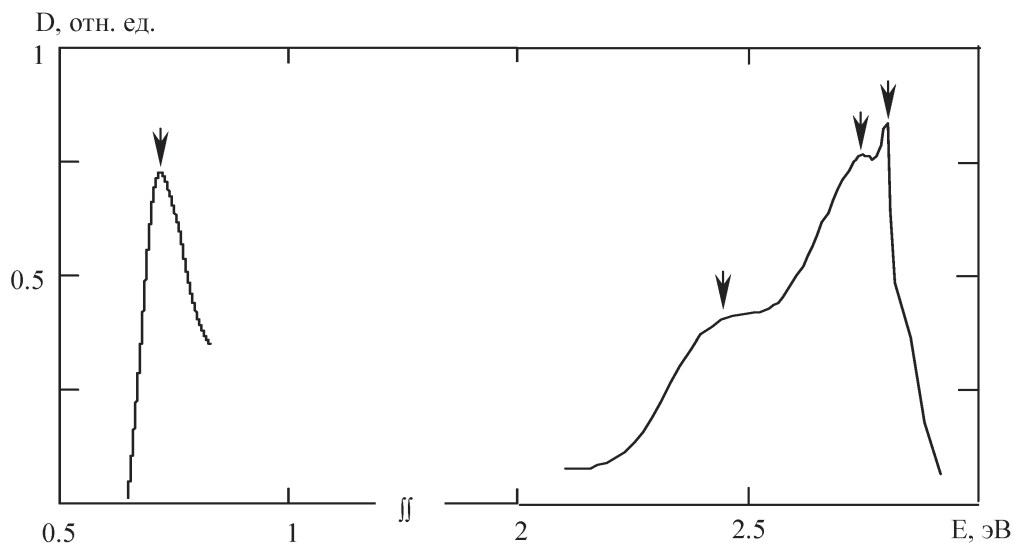


Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристаллов ZnSe:Cr, измеренные при 77 К

2.72 эВ) в кристалле ZnSe переходят в ультрафиолетовые в ZnS, смещаясь на величину 0.73 эВ вслед за смещением края поглощения, т. е. их месторасположение зависит от ширины запрещенной зоны кристалла ($E_{g(\text{ZnS})} = 3.7$ эВ). Напротив, зеленая полоса ($E \approx 2.4$ эВ) смещается незначительно (по сравнению с изменением E_g).

В ИК-области наблюдалась одна полоса поглощения с максимумом на 0.72 эВ (1.75 мкм). Это основная полоса, связанная с хромом, в кристаллах селенида цинка, а также в соединениях группы A_2B_6 . Согласно [10], она обусловлена внутрицентровым переходом между основным состоянием иона Cr^{2+} и его ближайшим возбужденным состоянием (переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$).

Установлено, что исследуемые кристаллы ZnSe:Cr обладают фоточувствительностью. Спектры фотопроводимости (ФП) при различных температурах показаны на рис. 4. Как видно из рис. 4, при температуре 77 К наблюдается лишь один резкий максимум спектра ФП, приходящийся на 2.76 эВ. Этот максимум ФП наблюдался и в нелегированных кристаллах ZnSe и связан с межзонными переходами. При повышении температуры (кривые 2-4) заметно возрастает вклад длинноволновой ФП. При температуре 293 К наблюдаются полосы на 2.63, 2.52 и 2.2 эВ. Как видно из графиков, представленных на кривых 2-4, прослеживаются следующие тенденции: полоса ФП на 2.2 эВ не претерпевает изменений своего спектрального положения при изменении температуры, в то время как высокоэнергетические полосы смещаются при увеличении температуры в сторону меньших энергий.

Наблюдается также изменение относительного вклада полос в фотопроводимость. Если при комнатной температуре (кривая 2) преобладают высокоэнергетические полосы, то уже при 403 К относительная интенсивность полосы на 2.2 эВ становится наибольшей.

Прослеживается качественное соответствие между представленными ранее спектрами поглощения в видимой области и спектрами ФП. В спектрах ФП также можно выделить синюю и зеленую полосы, причем, как и в спектрах поглощения, синяя полоса состоит из двух линий (особенно хорошо это видно на кривой 2), а зеленая – из одной. При повышении температуры синяя полоса смещается в сторону низких энергий, причем это смещение соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны селенида цинка, а зеленая не претерпевает изменения своего спектрального положения. Это свидетельствует о том, что процессы поглощения и ФП связаны с одними и теми же электронными переходами.

4. Анализ электронных переходов в кристаллах ZnSe, легированных ионами Cr^{2+} и Co^{2+}

Результаты исследования оптических свойств позволяют представить схему электронных переходов в кристаллах ZnSe:Cr (рис. 5).

Как отмечалось выше, линии поглощения на 2.77 и 2.72 эВ связаны с переходами электронов из валентной зоны на высокие возбужденные состояния хрома (переход 1 на рис. 5), таким образом эти состояния отстоят от зоны проводимости соответственно на 0.03 и 0.08 эВ (принимая E_g равной 2.80 эВ). Скорее всего, это один уровень,

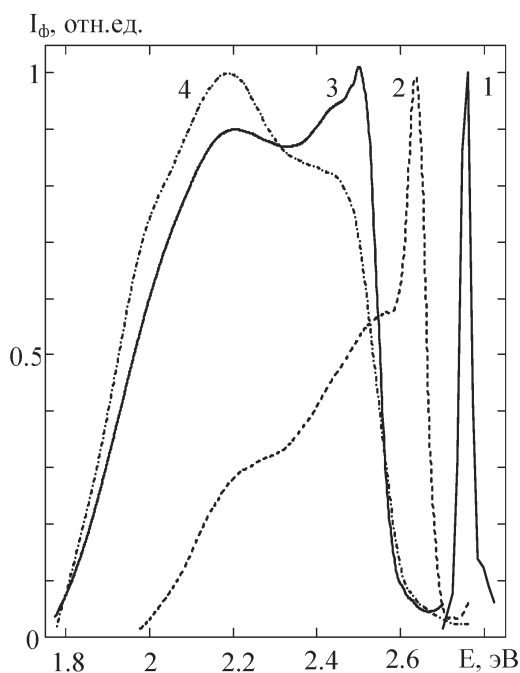


Рис. 4. Спектры фотопроводимости кристаллов ZnSe:Cr при различных температурах: 1 – 77 К, 2 – 293 К, 3 – 343 К, 4 – 403 К

который расщеплен спин-орбитальным взаимодействием и идентифицируется как состояние 3T_2 иона Cr^{2+} [11]. Полоса поглощения на 2.4 эВ связывается с внутрицен- тровым переходом ${}^5T_2 \rightarrow {}^3T_2$ (переход 2). Используя эти данные, было определено, что основное состояние хрома в ZnSe (уровень 5T_2) располагается выше валентной зоны на 0.30 эВ.

Также на рис. 5 схематически изображено образование основного (5T_2) и первого возбужденного (5E) состояний, которые возникают благодаря расщеплению уровня изолированного атома хрома 5D кристаллическим полем и полем Яна-Теллера [10]. Уровень 5T_2 дополнительно расщепляется еще на три подуровня спин-орбитальным взаимодействием. Нижний из этих подуровней и является основным состоянием иона Cr^{2+} в кристалле ZnSe. Переход 3 (${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$) обуславливает ИК-полосу поглощения на 0.72 эВ (рис. 3).

Представленная схема позволяет также объяснить фотопроводимость, которая возникает благодаря двухстадийному процессу. Сначала происходят оптические пе- реходы 1 и 2, а затем тепловой выброс электронов в зону проводимости (переход 6). Отсутствие длинноволновой ФП при 77 К, очевидно, связано с тем, что при низкой температуре электроны, находящиеся на уровне 3T_2 , не могут перейти в зону про- водимости.

Полученные результаты исследования спектров поглощения ZnSe:Co также по- зволяют представить схему оптических переходов в этих кристаллах (рис. 6). При этом учитывается, что нижний уровень возбужденного мультиплетного состояния ${}^2T_1(H)$ расположен на расстоянии 200 мэВ от дна зоны проводимости [6]. Таким об- разом, учитывая ширину запрещенной зоны ZnSe (2.80 эВ при 77 К) и энергетиче- ское положение L -линии в спектре поглощения (2.36 эВ), находим, что основное со- стояние ${}^4A_2(F)$ иона Co^{2+} находится выше потолка валентной зоны на 0.24 эВ.

Линии L , M , N -поглощения связаны с переходами 1-3 электронов из основного со- стояния ${}^4A_2(F)$ на расщепленные уровни возбужденного ${}^2T_1(H)$ состояния. Линии по- глощения в ближней ИК-области связываются с переходами 4-6 с уровня основного состояния на расщепленные уровни возбужденного состояния ${}^4T_1(P)$. Линии погло- щения на 0.75 и 0.83 эВ обусловлены переходами 7 и 8 из основного состояния на расщепленные ${}^4T_1(F)$ возбужденные состояния. Полоса поглощения в самой дальней

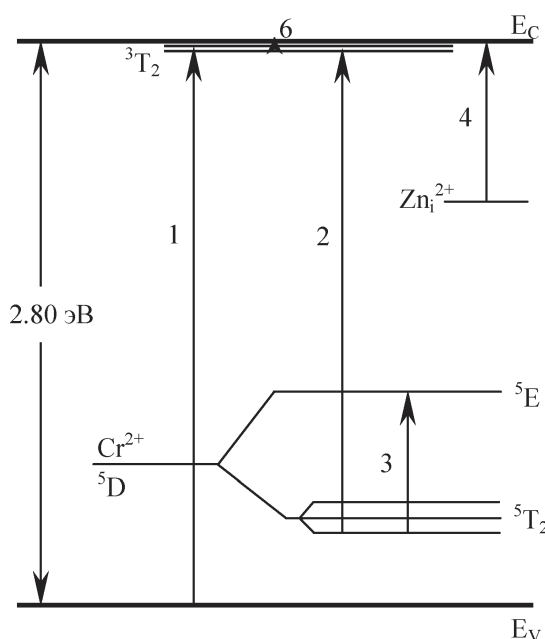


Рис. 5. Схема электронных переходов в кристаллах ZnSe:Cr

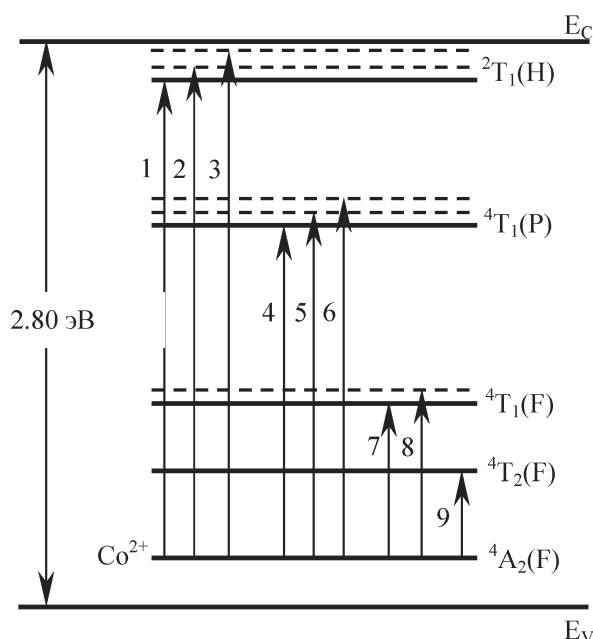


Рис. 6. Схема оптических переходов в преде- лах иона Co^{2+} в кристаллах ZnSe:Co

ИК-области на 0.43 эВ обусловлена переходами 9 из основного в ближайшее возбужденное состояние ${}^4T_2(F)$.

Выводы. Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследования спектров оптического поглощения кристаллов ZnSe:Cr установили наличие характерных полос в сине-зеленой области спектра. Линии поглощения в синей области интерпретированы как результат электронных переходов из валентной зоны на высокие возбужденные состояния хрома 3T_2 . Линия поглощения в зеленой области спектра объясняется внутрицентровыми переходами ${}^5T_2 \rightarrow {}^3T_2$, происходящими в пределах иона Cr^{2+} .

2. Исследования поглощения в широком спектральном диапазоне кристаллов ZnS:Co, ZnSe:Co, ZnTe:Co обнаружили присутствие однотипных спектральных линий поглощения в этих кристаллах. Наблюдаемое смещение этих линий обусловлено увеличением ионного радиуса анионов в последовательности S – Se – Te.

3. Представлены схемы электронных переходов в исследуемых кристаллах, иллюстрирующие процессы поглощения и фотопроводимости. Определено, что основное состояние ионов кобальта и хрома располагается в запрещенной зоне исследуемых кристаллов вблизи потолка валентной зоны. В кристаллах ZnSe:Cr уровень основного состояния 5T_2 отстоит от потолка V-зоны на 0.30 эВ, а в кристаллах ZnSe:Co уровень основного состояния ${}^4A_2(F)$ – на 0.24 эВ.

1. Champert P. A., Popov S. V., Taylor J. R. Efficient lasing of Cr^{2+} :ZnSe at 2.2 μm pumped by all-format seeded Raman source // *Electronic Let.* – 2002. – V. 38, No 10. – P. 448-449.
2. Козловский В. И., Коростелин Ю. В., Ландман А. И., Подмарьков Ю. П., Фролов М. П. Эффективная лазерная генерация на кристалле Cr^{2+} :ZnSe, выращенном из паровой фазы // *Квант. электроника.* – 2003. – Т. 33, № 5. – С. 408-410.
3. Ильичев Н. Н., Шапкин П. В., Мосалева С. Е., Насибов А. С. Исследование нелинейного пропускания кристаллов ZnSe:Co $^{2+}$ на длине волны 1.54 мкм // *Квант. электроника.* – 2004. – Т. 34, № 12. – С. 1169-1172.
4. Ваксман Ю. Ф., Павлов В. В., Ницук Ю. А., Пуртов Ю. Н., Насибов А. С., Шапкин П. В. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe // *Физ. и техн. полупроводников.* – 2005. – Т.39, № 4. – С. 401-404.
5. Ваксман Ю. Ф., Павлов В. В., Ницук Ю. А., Пуртов Ю. Н., Насибов А. С., Шапкин П. В. Получение и оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом // *Физ. и техн. полупроводников.* – 2006. – Т.40, № 7. – С. 815-818.
6. Mak C.-L., Sooryakumar R., Steiner M. M. Optical transitions in $Zn_{1-x}Co_xSe$ and $Zn_{1-x}Fe_xSe$: Strong concentration-dependent effective p - d exchange // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. B48. – P. 11743-11747.
7. Соколов В. И., Мамедов А. Н., Суркова Т. П., Чукичев М. В., Кулаков М. П. Энергетические состояния кобальта в селениде и сульфиде цинка // *Опт. и спектр.* – 1987. – Т. 62, № 4. – С. 805-811.
8. Radlinski A. P. Properties of Co impurities in Zinc Selenide crystals (II) // *Phys. Stat. Sol.(b).* – 1978. – V. 86. – P. 41-46.
9. Агекян В. Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа A_2B_6 (Обзор) // *Физ. тв. тела.* – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 1921-1939.
10. Vallin J. T., Slack G. A., Roberts S. Infrared absorption in some II-VI compounds doped with Cr // *Phys. Rev.* – 1970. – V. B2. – P. 4313-4333.
11. W.-T. Kim, M.-S. Jin, S. Hyeon. Optical absorption of $ZnGa_2Se_4:Cr^{2+}$ single crystals // *Sol. St. Com.* – 1990. – V. 74, No 2. – P. 123.