

УДК 538.9

## ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

© 2023 г. М. С. Сторожевых<sup>1, \*</sup>, В. П. Калинушкин<sup>1</sup>, О. В. Уваров<sup>1</sup>,  
В. П. Чегнов<sup>2</sup>, О. И. Чегнова<sup>2</sup>, В. А. Юрьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики имени А.М. Прохорова  
Российской академии наук”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Акционерное общество “Научно-исследовательский институт материаловедения имени А.Ю. Малюгина”,  
Москва, Россия

\*E-mail: storozhevykh@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

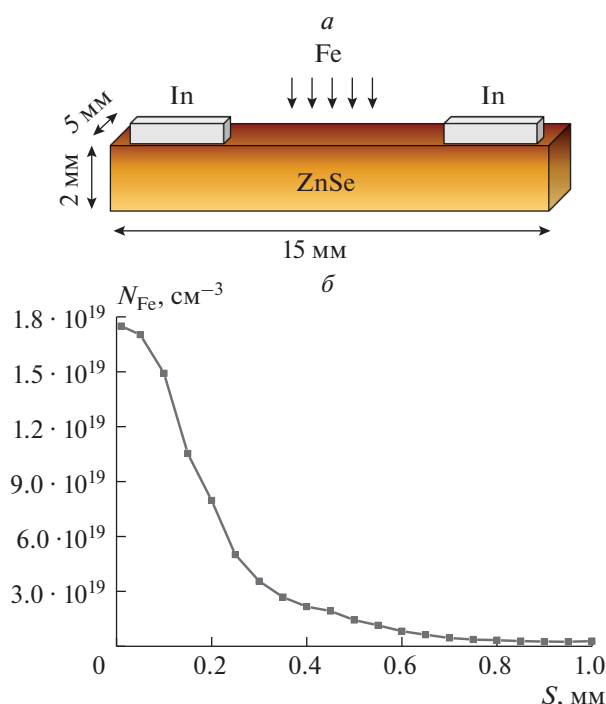
Изучена фотопроводимость кристаллов ZnSe, легированных железом методом термодиффузии, в диапазоне длин волн 470–5000 нм при температуре 77 и 300 К. Образцы показали высокую фотопроводимость во всем видимом диапазоне. Обнаружен эффект долговременного роста и релаксации фототока, установлена зависимость кривых роста и релаксации фототока от длины волны и мощности падающего излучения, а также напряжения, приложенного к образцу. Наблюдался эффект гашения остаточной фотопроводимости при облучении образцов излучением в диапазоне 850–940 нм.

DOI: 10.31857/S0367676523701569, EDN: VN5AQZ

### ВВЕДЕНИЕ

ZnSe является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, который находит широкое применение в различных областях оптоэлектроники [1–3]. Легирование железом делает его перспективным для создания перестраиваемых твердотельных ИК лазеров, излучающих в диапазоне 3–5 мкм [4–10]. Однако, даже нелегированные кристаллы ZnSe содержат фоновые примеси и собственные дефекты. Последующее легирование железом при высокой температуре может приводить к существенному увеличению их концентрации. В результате, высокое содержание примесно-дефектных центров (ПДЦ) может оказывать сильное влияние на оптические и электрические характеристики кристалла [11, 12]. Среди возможных эффектов – появление примесных линий поглощения света, примесная фотолюминесценция, снижение подвижности свободных носителей, пространственная локализация носителей, формирование потенциального рельефа заряженными ПДЦ. В [13–15] было показано, что на важнейший параметр лазерной системы ZnSe:Fe – время жизни верхнего лазерного уровня иона железа при температуре жидкого азота влияет концентрация электронов в зоне проводимости, за счет Оже-ре-

комбинации. Эти результаты позволяют предполагать, что резкое уменьшение времени жизни при увеличении температуры (с 70 нс при  $T = 77$  К до сотен нс при  $T = 300$  К) обусловлено не свойствами иона железа, а увеличением концентрации носителей тока в зоне проводимости. Однако сопротивление кристаллов ZnSe:Fe при температуре 300 К, измеренное на постоянном токе, превышает сотни МОм. Соответственно, концентрации носителей тока в этих образцах должны быть малы. Однако, если в этих кристаллах образовался потенциальный рельеф, содержащий локализованные носители, то измерения проводимости на постоянном токе не будут определять реальную концентрацию носителей тока в них. Если же в этом рельефе локализованы и ионы железа, то измерения проводимости на постоянном токе не будут определять эффективность Оже-тушения для них. Поэтому эксперименты, позволяющие определить наличие потенциального рельефа в кристаллах ZnSe:Fe и исследовать его параметры, имеют большое значение для понимания физики процессов, определяющей характеристики лазерной системы на этом материале. Не исключено, что полученные результаты будут существенны не только для лазерной системы на основе ZnSe:Fe.



**Рис. 1.** Схематическое изображение образца ZnSe:Fe с In контактами и приближительными геометрическими размерами (а) и характерный профиль распределения железа в результате термодиффузии (б).

Исследованные в данной работе образцы ZnSe:Fe в условиях отсутствия освещения при температуре 77 К были полупроводниками с сопротивлением более 1 ТОм. При облучении излучением с энергией меньше ширины запрещенной зоны (в диапазоне 470–605 нм) их сопротивление падало на 6–7 порядков (до ~1 МОм). Столь высокая примесная фотопроводимость может быть связана не только с высокой концентрацией ПДЦ и, следовательно, высоким темпом генерации неравновесных носителей, но также и с долговременными изменениями в зонной структуре кристалла при облучении светом вследствие перезарядки ПДЦ, что может приводить к выбросу локализованных носителей из потенциальных ям и увеличению подвижности свободных носителей.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные пластины ZnSe, в которые проводилась диффузия Fe, были вырезаны из слитков, выращенных из расплава методом Бриджмена в графитовых тиглях под давлением высокочистого аргона 100 атм. Материалом загрузки являлся CVD-ZnSe с содержанием 99.9996 мас. % ZnSe, что обеспечивало получение слитка с 99.9992 мас. % ZnSe. Диффузия железа проводилась при температуре 950°C. Концентрация Fe в диффузионных структурах ZnSe:Fe определялась рентгенофлуо-

ресцентным методом в пятне диаметром 1.5 мм с помощью спектрометра Мистраль М-1 фирмы Bruker и составляла у разных образцов от 0.03 до 1.5 мас. %. Характерный профиль распределения железа по глубине показан на рис. 1б. Рост кристалла ZnSe осуществлялся в установке, используемой для роста ZnSe, легированного теллуром, поэтому фоновое содержание Те в исследуемых образцах может составлять до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Образец (рис. 1а) устанавливался в азотный криостат, In контакты прижимались специальными лапками с фторопластовыми наконечниками.

Фототок через образец измерялся напрямую при помощи наноамперметра Keithley 2401, который также использовался в качестве источника напряжения. Считывание показаний проводилось автоматически с частотой 5 Гц. Мы не использовали схему с нагрузочным сопротивлением, поскольку сопротивление образцов менялось на несколько порядков в процессе измерения. Кроме того, темновое сопротивление образцов значительно превосходит входное сопротивление любого вольтметра.

Источниками излучения при измерении спектров фотопроводимости в видимой и ИК области были, соответственно, спектрометры МДР-12 и ИКС-31.

Для измерений временных зависимостей фототока при различных мощностях падающего излучения использовался набор светодиодов с длиной волны 470–940 нм, излучение от которых фокусировалось при помощи коллиматора на области образца между контактами диаметром ~5 мм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный спектр фотопроводимости исследуемых образцов в видимой области при температуре 300 К представлен на рис. 2а. На нем наблюдается широкая область примесного поглощения от 450 до 700 нм с максимумом в области 520–540 нм без ярко выраженных особенностей. Измерение спектра в видимой области при температуре 77 К сильно затруднено ввиду очень долгого времени накопления и релаксации сигнала. Фотопроводимость в ИК области монотонно падает с ростом длины волны и имеет красную границу 3 мкм при температуре 77 К (рис. 2б).

Поглощение ZnSe в области длин волн больше 450 нм может быть обусловлено как переходами между уровнями Fe [8, 16], так и другими примесями [17, 18], собственными дефектами [19–21] и их комплексами [22].

Зависимости роста фототока от времени при облучении образца ZnSe:Fe 1.5% излучением 505 нм различной мощности и его релаксация после выключения источника излучения показаны на рис. 3. Видно, что при росте мощности излучения

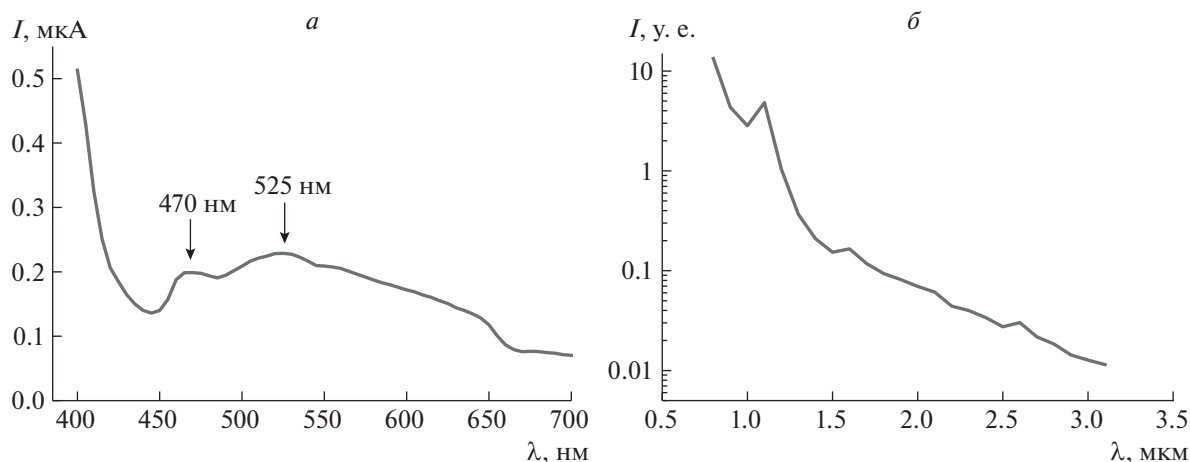


Рис. 2. Спектральные зависимости фотопроводимости образца ZnSe:Fe 0.6% в видимом (а) и ИК (б) диапазоне.

растет максимальный фототок, и при этом сокращается время выхода фототока на насыщение (отдельно показано на рис. 3д). Наблюдаемые времена роста фототока  $\sim 100$  с при 300 К и  $\sim 1000$  с при 77 К очень далеки от характерного времени установления равновесия между генерацией и рекомбинацией фотовозбужденных носителей в полупроводниках, составляющего обычно не более 1 мкс. Долговременные релаксации в полупроводниках могут наблюдаться в случае пространственного разделения носителей при наличии потенциального рельефа из-за различных в реальном пространстве положений минимума энергии для электронов и дырок [23]. Медленные изменения проводимости кристалла с характерными временами порядка минут и часов наблюдались в сложных тройных соединениях и гетероструктурах при их облучении электромагнитным излучением [24–26], а также в двойных соединениях при их облучении электронами высокой энергии [27].

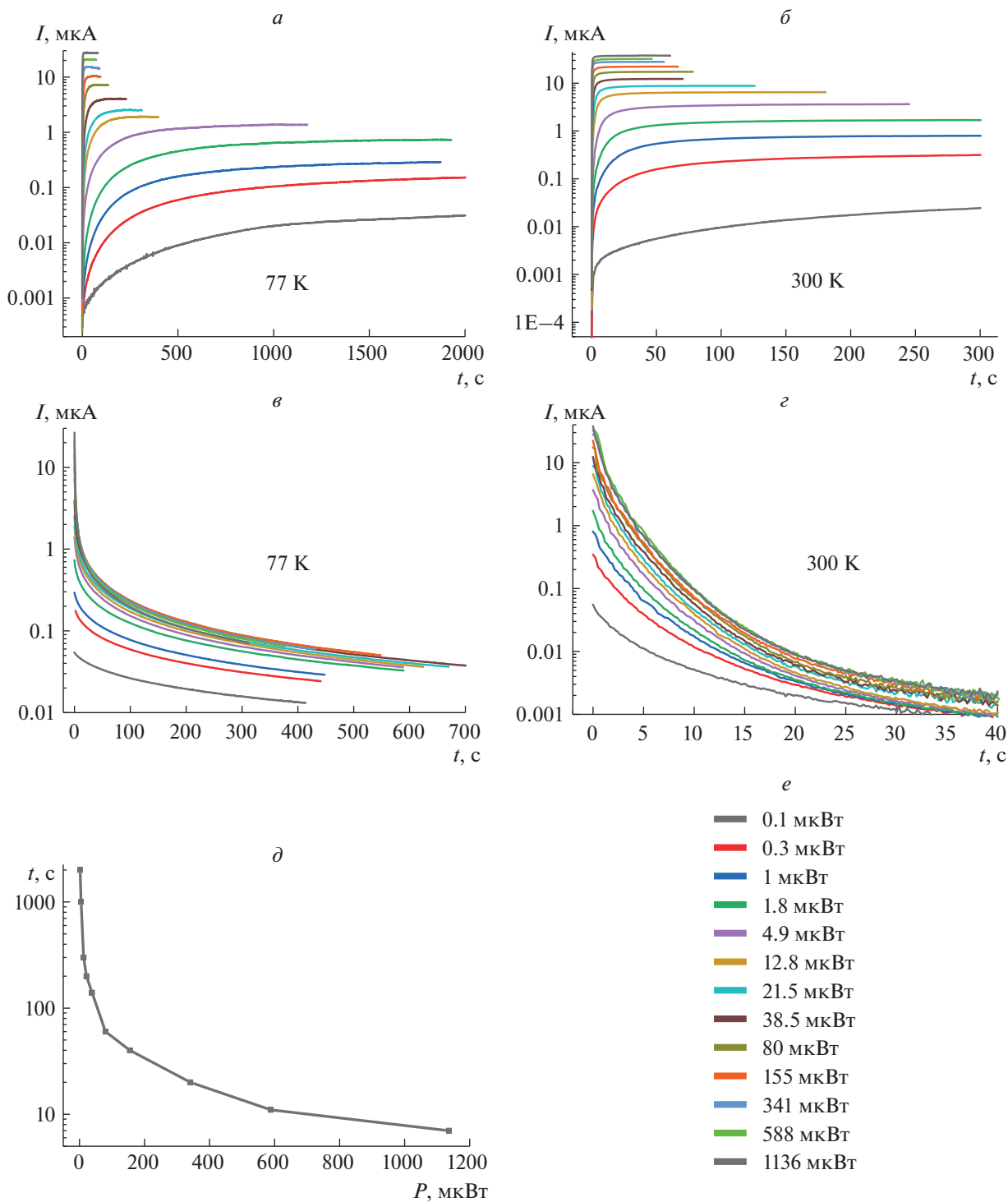
Для объяснения долговременного роста фототока в исследуемых образцах ZnSe:Fe мы полагаем, что фотовозбужденные носители локализуются в потенциальных ямах, образованных кулоновским потенциалом заряженных ПДЦ, и частично не участвуют в проводимости (их вклад в проводимость определяется, в частности, приложенным к образцу напряжением). Излучение в области 470–605 нм не только генерирует носители через примесные уровни в запрещенной зоне, но и ведет к перезарядке ПДЦ, переводя их в нейтральное состояние. Данный процесс может занимать значительное время, определяемое количеством падающих фотонов, концентрацией ПДЦ, их сечением поглощения и темпом самопроизвольной зарядки.

Представленные на рис. 3 зависимости являются характерными для всех исследуемых образцов и источников излучения в диапазоне 470–605 нм.

После облучения излучением в диапазоне 470–605 нм и последующего выключения источника излучения фототок через образец не падает до темнового значения в течение нескольких часов при температуре 77 К. Его величина составляет около 2–5% от максимального фототока при данной мощности излучения. Облучение образца с остаточной фотопроводимостью излучением в диапазоне 850–940 нм приводит вначале к скачку фототока, а затем к его быстрому спаду до темнового (или близкого к темновому) значения (рис. 4а). Излучение в диапазоне 630–660 нм приводит к частичному гашению остаточной фотопроводимости, что, вероятно, связано с установлением равновесия между процессами, вызывающими рост фототока и процессами, отвечающими за его гашение.

Облучение образца излучением в диапазоне 850–940 нм в отсутствие остаточной фотопроводимости приводит к сравнительно быстрому росту фототока (ток выходит на насыщение за несколько секунд при  $T = 77$  К), при этом его величина на 3–4 порядка меньше, чем при излучении той же мощности в диапазоне 470–605 нм. Мы полагаем, что этот фототок, так же, как и быстрый рост тока в начале гашения остаточной фотопроводимости, связан с выбросом носителей, захваченных в кулоновские потенциальные ямы, создаваемые заряженными ПДЦ. Дальнейшее гашение фотопроводимости обусловлено индуцированной излучением зарядкой оставшихся нейтральных ПДЦ.

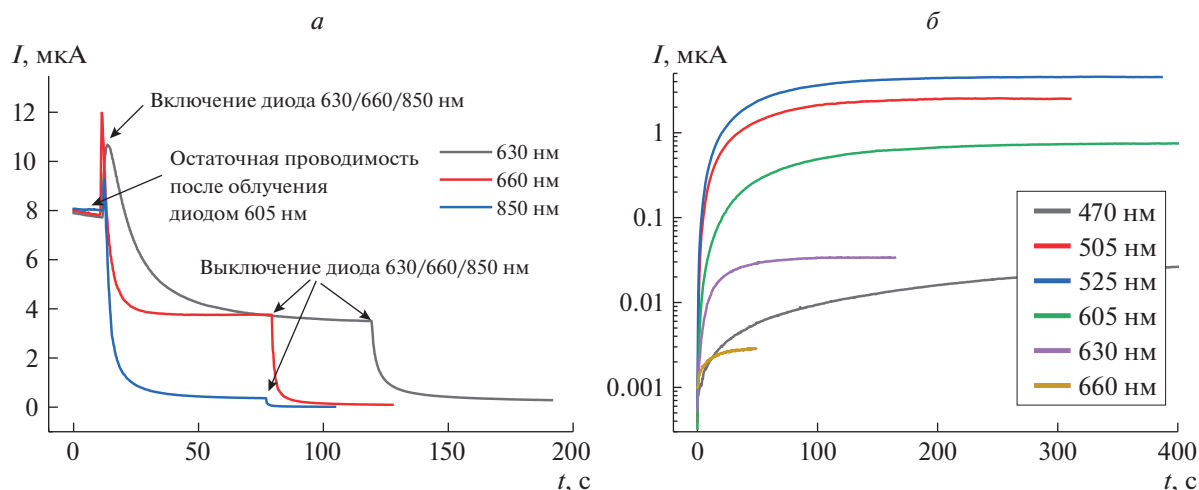
Как отмечалось выше, рост фототока в образце при его облучении светом в видимом диапазоне определяется генерацией неравновесных носителей и нейтрализацией ПДЦ. В получаемых зави-



**Рис. 3.** Зависимости роста (*a, б*) и релаксации (*в, з*) фототока в образце  $\text{ZnSe:Fe 1.5\%}$  при облучении его излучением с длиной волны 505 нм при различных температурах и мощности излучения (*e*), а также зависимость времени выхода фототока на насыщение от мощности излучения (*д*).

симостях большое время выхода фототока на насыщение, очевидно, определяется вторым процессом, который на много порядков медленнее установления равновесия между генерацией и рекомбинацией фотовозбужденных носителей. Об-

лучение образца излучением различной длины волны в диапазоне 505–605 нм при одинаковой мощности приводит к одинаковому времени выхода фототока на насыщение, при этом максимальное значение фототока отличается (рис. 4б).



**Рис. 4.** Гашение остаточной фотопроводимости в образце  $\text{ZnSe:Fe}$  1.5% излучением с длиной волны 630, 660 и 850 нм после его облучения излучением с длиной волны 605 нм (а) и графики роста фототока при облучении излучением одинаковой мощности с разной длиной волны (б) при  $T = 77$  К.

Это свидетельствует о том, что сечение поглощения ПДЦ для переходов, приводящих к их перезарядке, слабо зависит от длины волны в диапазоне 505–605 нм. В этом случае, разное максимальное значение фототока должно определяться разным темпом генерации неравновесных носителей и означает различное сечение поглощения при разной длине волны возбуждающего излучения для соответствующего перехода. Таким образом, за генерацию неравновесных носителей при облучении светом с энергией меньше ширины запрещенной зоны и за создание потенциального рельефа в зонной структуре кристалла  $\text{ZnSe}$  отвечают различные ПДЦ, либо различные уровни энергии одного ПДЦ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые эффекты долговременного роста и релаксации фототока в образцах  $\text{ZnSe:Fe}$ , предположительно, связаны с сильным потенциальным рельефом и медленной перезарядкой формирующих его ПДЦ. Эти центры постепенно разряжаются при поглощении излучения в диапазоне 470–605 нм, что приводит к понижению кулоновских потенциальных барьеров для электронов в зоне проводимости и медленному росту фототока. Излучение с длиной волны 850–940 нм, напротив, приводит к зарядке центров и восстановлению потенциального рельефа, что выражается в гашении остаточной фотопроводимости. Излучение в диапазоне 630–660 нм является пограничным и может вызывать как рост, так и гашение фототока, в зависимости от начального состояния образца. Долговременная релаксация, вероятно, вызвана как медленной самопроизволь-

ной зарядкой ПДЦ, так и медленной рекомбинацией разделенных в пространстве носителей.

Таким образом, результаты данной работы подтверждают предположение о образовании потенциального рельефа в кристаллах  $\text{ZnSe:Fe}$  и проливают свет на процессы, влияющие на время жизни верхнего лазерного уровня иона Fe.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avdonin A.N., Ivanova G.N., Nedeoglo D.D. et al. // *Physica B*. 2005. V. 365. P. 217.
2. Mahawela P., Sivaraman G., Jeedigunta S. et al. // *Mater. Sci. Engin. B*. 2005. V. 116. P. 283.
3. Schulz O., Strassburg M., Rissom T. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. Art. No. 4916.
4. Dormidonov A.E., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. // *Appl. Phys. B*. 2016. V. 122. No. 8. P. 211.
5. Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky V.I. et al. // *Laser Phys.* 2019. V. 29. No. 8. Art. No. 085004.
6. Fedorov V., Martyshkin D., Karki K. et al. // *Opt. Express*. 2019. V. 27. No. 10. P. 13934.
7. Migal E., Pushkin A., Bravy B. et al. // *Opt. Letters*. 2019. V. 44. No. 10. P. 2550.
8. Peppers J., Fedorov V.V., Mirov S.B. // *Opt. Express*. 2015. V. 23. No. 4. P. 4406.
9. Evans J.W., Harris T.R., Reddy B.R. et al. // *J. Luminescence*. 2017. V. 188. P. 541.
10. Kulyuk L.L., Laiho R., Lashkul A.V. et al. // *Physica B*. 2010. V. 405. P. 4330.
11. Aminev D.F., Pruchkina A.A., Krivobok V.S. et al. // *Opt. Mater. Exp.* 2021. V. 11. No. 2. P. 210.
12. Kalinushkin V., Uvarov O., Il'ichev N. et al. // *Opt. Inf. Conf.* 2020. Art. No. JTTh2A.
13. Ильичев Н.Н., Буфетова Г.А., Гулямова Е.С. и др. // *Квант. электрон.* 2019. Т. 49. № 12. С. 1175; Il'ichev N.N.,

- Bufetova G.A., Gulyamova E.S. et al.* // Quant. Electron. 2019. V. 49. No. 12. P. 1175.
14. *Ильичев Н.Н., Гладиллин А.А., Гулямова Е.С. и др.* // Квант. электрон. 2020. Т. 50. № 8. С. 730; *Il'ichev N.N., Gladilin A.A., Gulyamova E.S. et al.* // Quant. Electron. 2020. V. 50. No. 8. P. 730.
15. *Il'ichev N., Sidorin A., Gulyamova E. et al.* // J. Luminescence. 2021. V. 239. Art. No. 118363.
16. *Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Яцун В.В. и др.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 9. С. 1171; *Vaksman Y.F., Nitsuk Y.A., Yatsun V.V. et al.* // Semiconductors. 2011. V. 45. No. 9. P. 1129.
17. *Ницук Ю.А., Ваксман Ю.Ф., Яцун В.В. и др.* // ФТП. 2012. Т. 46. № 10. С. 1288; *Nitsuk Y.A., Vaksman Y.F., Yatsun V.V.* // Semiconductors. 2012. V. 46. No. 10. P. 1265.
18. *Iida S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 26. No. 5. P. 1140.
19. *Makhni V.P., Sletov M.M., Tkachenko I.V.* // J. Opt. Technol. 2007. V. 74. No. 6. P. 394.
20. *Rong F.C., Barry W.A., Donegan J.F., Watkins G.D.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 11. P. 7779.
21. *Dunstant D.J., Nicholls J.E., Cavenett B.C., Davies J.J.* // J. Physics C. 1980. V. 13. P. 6409.
22. *Ivanova G.N., Nedeoglo D.D., Negeoglo N.D. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. Art. No. 063543.
23. *Шейнкман М.К., Шук А.Я.* // ФТП. 1976. Т. 10. № 2. С. 209.
24. *Niftiev G.M., Tagiev B.G., Khalilov A.O., Abushov S.A.* // Phys. Stat. Sol. 1984. V. 81. P. 175.
25. *Akhmedov A.A., Khalilov S.K., Kyzymzade A.G., Bairamov Y.A.* // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 93. P. 79.
26. *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Fam Thi Hay M.* // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. No. 5–6. P. 298.
27. *Yeritsyan H., Grigoryan N., Harutyunyan V. et al.* // J. Mod. Phys. 2014. V. 5. No. 1. P. 51.

## Time-dependent photoconductivity in iron doped ZnSe crystals

**M. S. Storozhevykh<sup>a,\*</sup>, V. P. Kalinushkin<sup>a</sup>, O. V. Uvarov<sup>a</sup>, V. P. Chegnov<sup>b</sup>,  
O. I. Chegnova<sup>b</sup>, V. A. Yuryev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Research Institute of Materials Science and Technology LLC, Moscow, 124460 Russia

\*e-mail: storozhevykh@kapella.gpi.ru

We investigated photoconductivity in ZnSe crystals doped with iron by thermal diffusion in wavelength range 470–5000 nm at the temperature of 77 and 300 K. The samples show high photoconductivity in the visible region. The effects of long-term growth and relaxation of the photocurrent were discovered as well as the dependence of time of the photocurrent growth and relaxation on the wavelength of exciting radiation, its power and the voltage applied to a sample. The effect of quenching of residual photoconductivity under the irradiation in the range 850–940 nm was observed.