

**Н.А. Власенко, П.Ф. Олексенко,
М.А. Мухльо, П.М. Литвин, Л.И. Велигура,
З.Л. Денисова**

**ПРИЧИНА НЕСТАБИЛЬНОСТИ
ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ,
ОБНАРУЖЕННОЙ В ВОЛНОВОДНОЙ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ
ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ZnS:Cr-СТРУКТУРЕ**

В тонкопленочной электролюминесцентной волноводной ZnS:Cr-структуре обнаружена лазерная генерация в излучении ионов Cr²⁺, возбуждаемых ударно горячими электронами. Она возникает при поле в пленке ZnS:Cr свыше 2 МВ·см⁻¹ и подтверждается очень существенным увеличением (примерно в 100 раз) интенсивности и эффективности излучения, регистрируемого во времени при фиксированном приложенном напряжении из торца структуры. Однако генерация нестабильна и довольно быстро исчезает, причем после этого излучение из торца становится очень слабым, тогда как излучение через прозрачный In₂O₃:Sn-электрод остается интенсивным. Установлено, что причина такой нестабильности — появление в структуре сильного светорассеивания, следовательно, повышение оптических потерь в результате увеличения размеров неоднородностей (вероятнее всего кристаллитов пленки ZnS:Cr) под действием лазерного излучения. Приведены рекомендации для повышения стабильности лазерной генерации в волноводной ZnS:Cr-структуре.

Ключевые слова: ударная электролюминесценция, лазерная генерация, плоский волновод, тонкие пленки, ZnS:Cr.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно исследуется лазерная генерация, полученная в кристаллах ZnS:Cr и ZnSe:Cr при оптической накачке [1—3]. Большой интерес к лазерам на этих материалах обусловлен тем, что в них возможна перестройка длины волны излучения в широкой области спектра (от 2 до 2,7 мкм). Попытки создать такие же лазеры с электрической накачкой не имели успеха. Применяемая до сих пор электрическая накачка с инжекционным механизмом возбуждения электролюминесценции (ЭЛ) непригодна в случае излучательных внутриионных переходов, характерных для ионов переходных металлов (ПМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) с незаполненными *d*- и *f*-оболочками. При инжекционном механизме возбуждения этих ионов возможно только в результате эффективной резонансной передачи энергии от рекомбинационных центров. Кроме того, высокая концентрация свободных носителей при таком механизме ЭЛ приводит к сильному оптическому поглощению в ближней инфракрасной (БИК) области спектра, в которой излучает ион Cr²⁺. Вместе с тем интенсивная ЭЛ с ударным механизмом возбуждения ионов ПМ и РЗЭ наблюдается в тонкопленочных электролюминесцентных (ТПЭЛ) структурах [4]. БИК ЭЛ ионов Cr²⁺, обусловленная переходом ⁵E → ⁵T₂, также получена в ТПЭЛ ZnS:Cr-структурах [5,6]. Однако большое оптическое усиление в таких структурах при выводе излучения через прозрачный нижний электрод SnO₂:In₂O₃ (ИТО) невозможно из-за малой толщины ЭЛ пленки (< 1 мкм). Поэтому авторы исследовали возможность получения стимулированного излучения в случае распространения излучения вдоль ЭЛ пленки с выходом его через

торец структуры МДПДМ-типа (М — металлический электрод, Д — диэлектрический слой, П — ЭЛ-пленка). Известно [4], что такая ТПЭЛ структура представляет собой плоский оптический волновод, если показатель преломления Д-слоев меньше показателя преломления ЭЛ пленки. В исследованных ТПЭЛ волноводных ZnS:Cr-структурах впервые получено интенсивное стимулированное излучение ионов Cr²⁺ при ударном механизме возбуждения ЭЛ [7]. О стимулированном характере излучения свидетельствует изменение в спектре излучения при повышении приложенного напряжения (*U*) свыше некоторого (порогового) значения, которое состоит в ослаблении и исчезновении экстремумов волноводных мод, сопровождаемом сильным увеличением интенсивности полосы ионов Cr²⁺, и значительным уменьшением (более чем в 5 раз) ее полуширины. Кроме того, интенсивность в максимуме полосы для излучения, выходящего через торец, возрастает при повышении *U* намного сильнее, чем для излучения, регистрируемого через ИТО-электрод.

В данной работе в целях увеличения оптического усиления и достижения порога лазерной генерации в ТПЭЛ волноводных ZnS:Cr-структурах повышена концентрация Cr (*C*_{Cr}) и несколько улучшены их волноводные свойства. Это привело к возникновению лазерной генерации, если поле в пленке ZnS:Cr превышало 2 МВ · см⁻¹. Однако лазерная генерация оказалась нестабильной и довольно быстро исчезала. Рассмотрим причины нестабильности генерации и пути ее повышения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованная волноводная структура МДПДМ-типа состояла из стеклянной подложки, ИТО- и Al-электродов, Д-слоев SiO₂/Al₂O₃ и пленки ZnS:Cr с *C*_{Cr} ~ 4 · 10²⁰ см⁻³. Al-электрод нанесен в виде полоски длиной 5 и шириной 1,5 мм. Торец образца получали разрезанием структуры перпендикулярно к полоске Al-электрода. В отличие от структуры, исследованной в [7], образец имел не один, а два параллельных торца. Такое изменение было сделано для увеличения интенсивности излучения в волноводе за счет отражения части излучения на обоих торцах. Пленка ZnS толщиной ~ 0,6 мкм и Д-слой (~ 0,27 мкм) наносили электроннолучевым испарением. Легирование пленки ZnS осуществлялось термическим соиспарением хрома. Для определения *C*_{Cr} хром одновременно напылялся на подложку-свидетель, расположенную на значительно меньшем расстоянии от испарителя, чем образец. Массовую концентрацию Cr в пленке ZnS находили из соотношения:

$$C_{Cr} = \frac{d_{Cr}(l_{cb}/l_{обp})^2 \rho_{Cr}}{d_{ZnS} \rho_{ZnS}},$$

где *d*_{Cr} и *d*_{ZnS} — толщина пленки Cr на подложке-свидетеле и пленки ZnS в образце; *l*_{cb} и *l*_{обp} — расстояние от испарителя Cr до подложки-свидетеля и образца; ρ_{Cr} и ρ_{ZnS} — плотность Cr и ZnS.

ЭЛ возбуждалась синусоидальным напряжением с частотой 15 кГц, источником которого был генератор ГЗ-56. Спектр излучения ионов Cr²⁺ измерялся на монохроматоре МДР-12 с охлаждаемым фоторезистором PbS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр излучения, выходящего через ИТО-электрод, для исследованных ТПЭЛ ZnS:Cr-структур приведен на рис. 1 (кривая 1). Он не зависит от приложенного напряжения и состоит из асимметричной

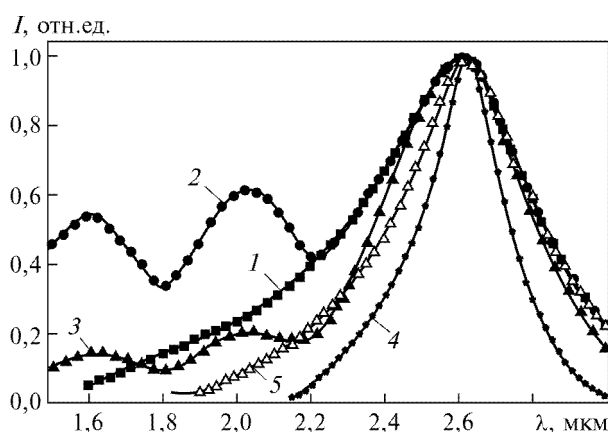


Рис. 1. Нормированный спектр ЭЛ ТПЭЛ волноводной ZnS : Cr-структуры при выводе излучения через ИТО-электрод (1, 5) и через торец (2–4) до (1–4) и после возникновения лазерной генерации (5) при $U, В$: 1,5 – 160–175; 2 – 160; 3 – 168; 4 – 175

полосы, максимум которой сильно смещен в сторону длинных волн по сравнению с максимумом в спектре ТПЭЛ с низкой концентрацией хрома (соответственно 2,62 и 1,75 мкм), как это было обнаружено ранее [8]. Разложение спектра на гауссовы компоненты показало, что в спектре есть еще две более слабые (примерно в 5 раз) полосы с максимумами при 1,95 и 2,4 эВ. Полосы с такими максимумами наблюдались в спектре фотолюминесценции монокристаллов ZnS:Cr с преимущественно кубической кристаллической структурой и со значительной долей гексагональной фазы соответственно [1,2]. Наличие в спектре излучения ионов Cr^{2+} нескольких полос с разным положением максимума обусловлено тем, что имеются ионы с разной локальной симметрией кристаллического поля в окружении. Понижение симметрии приводит к длинноволновому смещению полосы. В исследованных нами образцах с большой концентрацией хрома в пленке ZnS преобладают, очевидно, ионы Cr^{2+} с самой низкой локальной симметрией. Это подтверждается исследованием спектров фотопроводимости пленок ZnS:Cr [8], которое показало значительное увеличение ионов Cr^+ при увеличении C_{Cr} . Ионы Cr^+ вызывают образование в решетке ZnS заряженных акцепторных центров $[Cr_{Zn}^+]$. В присутствии таких центров поблизости от ионов Cr^{2+} локальная симметрия кристаллического поля становится аксиальной. При понижении симметрии увеличивается также вероятность переходов в ионе Cr^{2+} [2], т. е. достижимым является коэффициент оптического усиления при накачке. Именно поэтому в данной работе исследованы волноводные ZnS:Cr-структуры с высокой C_{Cr} .

Спектр излучения, выходящего через торец структуры (в дальнейшем будем называть его «торцевым» излучением), зависит от приложенного напряжения (см. рис. 1, кривые 2–4). При напряжениях, больших порогового напряжения возникновения ЭЛ (150 В), в спектре вначале наблюдаются максимумы, присущие волноводным модам структуры. Положение одного из них почти совпадает с длиной волны (λ) максимума в спектре излучения, выходящего через ИТО-электрод. При повышении U интенсивность именно в этом максимуме значительно сильнее увеличивается, чем в остальных максимумах. При некотором U (170 В) в спектре остается одна полоса с максимумом 2,62 мкм, полуширина которой уменьшается при повышении U и становится уже полосы излучения, выходящего через ИТО-электрод, более чем в 2 раза (соответственно 0,24 и 0,55 мкм). Изменение в спектре торцевого излучения сопровождается более сильным возрастанием его интенсивности (I) при повышении U по сравнению с зависимостью $I(U)$ для излучения, регистрируемого через ИТО-электрод (рис. 2). Более крутая также зависимость

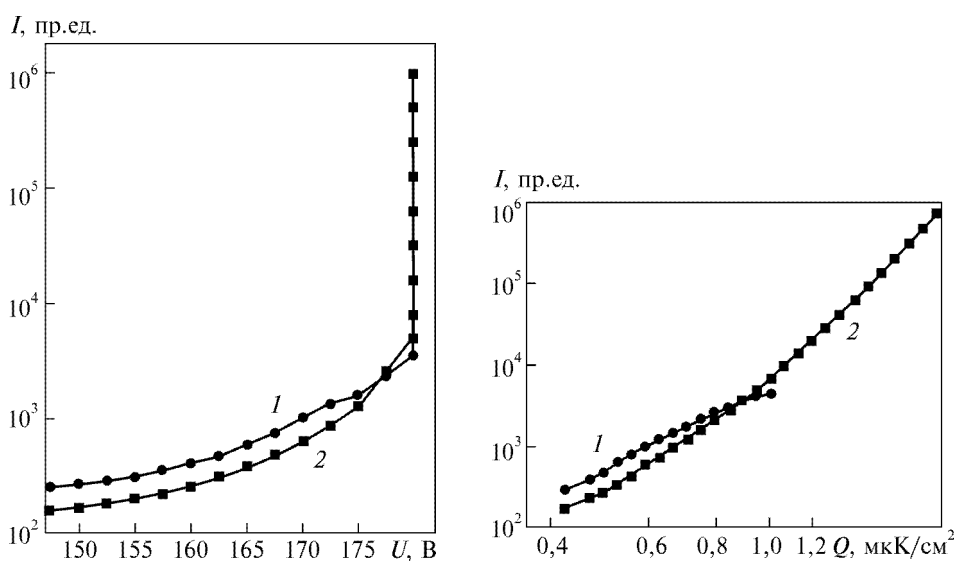


Рис. 2. Зависимость интенсивности ЭЛ ТПЕЛ волноводной ZnS:Cr-структуры от напряжения при выводе излучения через ИТО-электрод (1) и через торец (2)

Рис. 3. Зависимость интенсивности в максимуме спектра ЭЛ ТПЕЛ волноводной ZnS:Cr-структуры от заряда, протекающего через структуру, при выводе излучения через ИТО-электрод (1) и через торец (2)

интенсивности торцевого излучения от заряда (Q), протекающего через структуру (рис. 3). Эти особенности означают, что при $U > 160$ В имеет место оптическое усиление излучения, распространяющегося по волноводу, и торцевое излучение становится стимулированным.

При дальнейшем увеличении U до 180 В (поле в пленке ZnS:Cr при этом превышает $2 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$) возникает быстрое (в течение нескольких минут) и очень сильное (примерно в 100 раз) увеличение интенсивности торцевого излучения при неизменном U и возрастающем Q всего примерно в два раза. Эффективность торцевого излучения при этом становится почти на два порядка величины больше наибольшей эффективности излучения, выходящего через ИТО-электрод, которое не превышает $(2-3) \cdot 10^{-3}$. Отметим, что такая низкая эффективность характерна для спонтанной ЭЛ с ударным механизмом возбуждения [4] в отличие от высокой эффективности инжекционной ЭЛ. Сильный рост интенсивности торцевого излучения и его эффективности при повышении U до 180 В свидетельствует о том, что при этом возникает лазерная генерация на волноводной моде, соответствующей максимуму в спектре излучения ионов Cr^{2+} .

К сожалению, не удастся зарегистрировать спектр излучения во время лазерной генерации, так как она нестабильна. После резкого увеличения интенсивности начинается ее уменьшение и вскоре торцевое излучение становится очень слабым. В то же время излучение, выходящее через ИТО-электрод, остается интенсивным, но спектр его несколько изменяется (ср. кривые 1 и 5 (рис. 1)). В нем уменьшается интенсивность в области коротковолновых полос излучения ионов Cr^{2+} . Это означает, что причиной быстрого исчезновения лазерной генерации и торцевого излучения являются не изменения, влияющие на возбуждение ЭЛ ионов Cr^{2+} . Внешний осмотр волноводной ячейки после возникновения лазерной генерации показал, что Al-электрод на ней становится матовым. В исходной ячейке этот электрод зеркальный и отражает свет так же, как аналогичная пленка Al, нанесенная на стеклянную подложку. Помутнение

и сильное уменьшение отражения Al-электрода указывают на то, что в структуре во время генерации произошли рекристаллизационные процессы, в результате которых увеличились размеры неоднородностей и светорассеяние. Следствием является значительное увеличение оптических потерь для излучения, распространяемого по волноводу, что и приводит не только к срыву генерации, но и практически к исчезновению излучения с торца структуры.

Этот вывод подтверждается топографическими исследованиями поверхности структуры методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Картографирование рельефа проводилось в режиме периодического контакта с использованием кремниевых зондов с номинальным радиусом острия 10 нм. На рис. 4 приведены карты рельефа фрагментов части исследуемой исходной структуры без Al-электрода и возбуждавшейся ячейки, в которой возникла генерация. Для этой ячейки исследования проведены как до, так и после стравливания Al-электрода. Значительного различия в топологии поверхности в обоих случаях не обнаружено. Это означает, что изменения, произошедшие в структуре во время генерации и проявляющиеся даже в верхнем слое аморфного диэлектрика SiO₂, обусловлены не Al-пленкой. Изменения состоят в увеличении амплитуды рельефа после возникновения лазерной генерации (см. рис. 4, вставки). При этом среднее квадратичное значение шероховатости пятикратно увеличивается (с 1,4 до 6,8 нм). Кроме того, возрастает размер неоднородностей (зерен). При сохранении log-нормального характера распределения зерен по размеру, наиболее вероятное значение их диаметра увеличивается с 23 до 55 нм, а его наибольшее значение — с 90 до 210 нм для структур соответственно исходной и после возникновения генерации.

Описанные выше изменения в топологии поверхности вызваны, вероятнее всего, релаксационными процессами, происходящими в пленке ZnS:Cr под действием интенсивного лазерного излучения, которое распространяется в волноводной структуре преимущественно по этой пленке. Бóльшее увеличение высоты возникающих неоднородностей, чем их диаметра, может быть связано с наличием во время рекристаллизации сильного электрического поля, по порядку величины близкого к кристаллическому полю. Это поле вызывает направленную миграцию ионов

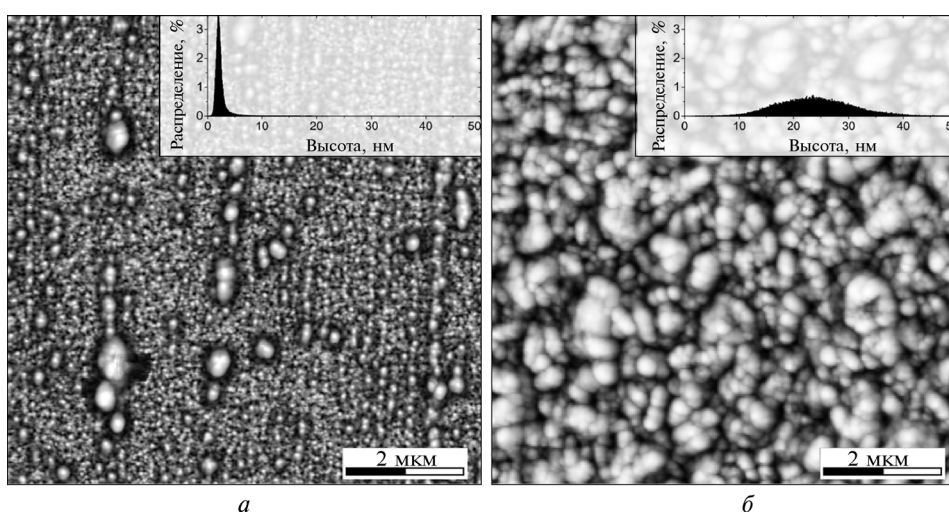


Рис. 4. Карты рельефа поверхности фрагментов частей исходной структуры без Al-электрода (а) и возбуждавшейся ячейки со стравленным Al-электродом, в которой возникла лазерная генерация (б). На вставках — соответствующие гистограммы высот

решетки, в результате чего наибольшая деформация в пленке ZnS:Cr при перестройке ее структуры имеет место в направлении, нормальном к поверхности пленки, и приводит к разрушениям в лежащих выше слоях: в D-слое $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и Al-электроде. Причиной рекристаллизации в пленке ZnS:Cr во время лазерной генерации является, вероятней всего, локальный разогрев в результате поглощения интенсивного излучения с $\lambda = 2,62$ мкм. Существенный разогрев всего образца при этом не обнаружен. Однако в ZnS нет полос поглощения в БИК-области, а полоса поглощения ионов Cr^{2+} в ZnS достаточно слабая и смещена в коротковолновую сторону от их полосы излучения [1]. Лазерное излучение поглощается, очевидно, кластерами металлического Cr, которые имеются в сильно легированной пленке ZnS:Cr из-за сегрегации хрома. Именно таким образом объясняли деградационные процессы в рубиновых стержнях с высокой C_{Cr} на начальных стадиях разработки этих лазеров. Поэтому для повышения стабильности лазерной генерации в волноводной ТПЭЛ ZnS:Cr-структуре следует уменьшить концентрацию Cr, а для снижения порога генерации и увеличения оптического усиления необходимо улучшать волноводные свойства структуры, а именно: уменьшать выток излучения через стенки волновода и из возбуждаемой полосковой ячейки в соседние области планарного волновода.

ВЫВОДЫ

В ТПЭЛ волноводной ZnS:Cr-структуре с высокой C_{Cr} ($4 \cdot 10^{20}$ см⁻³) и двухторцевой полосковой возбуждаемой ячейкой при повышении приложенного напряжения свыше 160 В вначале возникает стимулированное излучение, регистрируемое через торец. При напряжении ~180 В, при котором поле в пленке ZnS:Cr становится свыше $2 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$, возникает лазерная генерация на волноводной моде, соответствующей максимуму в спектре излучения ионов Cr^{2+} . Об этом свидетельствует очень сильное (примерно в 100 раз) увеличение во времени при неизменном U интенсивности торцевого излучения и его эффективности. Лазерная генерация при ударном механизме возбуждения ЭЛ получена впервые. Однако оказалось, что она нестабильна и вскоре исчезает. Кроме того, после этого практически полностью прекращается выход излучения через торец, тогда как излучение, выходящее через ИТО, остается интенсивным. Возбуждавшаяся ячейка после возникновения лазерной генерации становится на вид матовой, т. е. в ней появляется сильное светорассеивание, а следовательно, увеличиваются оптические потери при распространении излучения по волноводу. Это и является причиной срыва генерации и исчезновения торцевого излучения. Исследование топологии поверхности с помощью атомного силового микроскопа показало, что после возникновения генерации размер неоднородностей на поверхности действительно существенно увеличивается (по высоте в 5 раз, а в диаметре более чем в 2 раза), что и вызывает появление светорассеивания. Установлено что изменения на поверхности структуры происходят не в результате изменения свойств алюминиевого электрода, а пленки ZnS:Cr. Рекристаллизация этой пленки под действием возникшего в ней лазерного излучения с $\lambda = 2,6$ мкм обусловлена, вероятней всего, локальным разогревом в результате поглощения излучения кластерами металлического хрома, образующимися из-за высокой C_{Cr} . Других механизмов поглощения света в ZnS:Cr при этой λ нет. Поэтому для получения стабильной лазерной генерации следует уменьшить концентрацию хрома в пленке ZnS, одновременно улучшив волноводные свойства ТПЭЛ-структуры и уменьшив оптические потери в ней, в ча-

стности необходимо уменьшить выток излучения через стенки волновода и из боковых сторон возбуждаемой полосковой ячейки в соседние области планарного волновода.

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук Н.Р. Кулишу за участие в обсуждении приведенных данных.

**N.A. Vlasenko, P.F. Oleksenko, M.A. Mukhlyo, P.M. Litvin,
L.I. Veligura, Z.L. Denisova**

**CAUSE OF INSTABILITY ORIGIN OF LASER
OSCILLATION DISCOVERED IN ZnS:Cr
WAVEGUIDE THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT STRUCTURE**

Laser oscillation of the Cr²⁺ ion emission excited by hot electron impact was discovered in a ZnS:Cr waveguide thin-film electroluminescent structure. Lasing originates at the field in the ZnS:Cr film above 2 MV·cm⁻¹. This is corroborated by a very high increase (about one hundred times) of the intensity and efficiency of the emission recorded from the structure edge in time at a fixed applied voltage. However, the laser oscillation is unstable and disappears quickly after the origination and besides the emission from the edge becomes very weak whereas the intensive emission is observed from the structure face through the transparent electrode. It is established that the origin of the above instability is the appearance of light scattering in the structure, and consequently optical losses increase, which is a result of size increase of some inhomogeneities (most likely of crystallites in the ZnS:Cr film) under the action of intensive laser emission. Recommendations for raising the lasing stability in the ZnS:Cr waveguide structure are given.

Keywords: impact electroluminescence, lasing, planar waveguide, thin-films, ZnS:Cr.

1. *Mirov S.B., Fedorov V.V., Graham K. et al.* Erbium fiber laser-pumped continuous-wave microchip Cr²⁺:ZnS and Cr²⁺:ZnSe lasers // Optics Lett. — 2002. — **27**. — P. 909—911.
2. *Sorokina I.T., Sorokin S., Mirov S.B. et al.* Broadly tunable compact continuous-wave Cr²⁺:ZnS lasers // Ibid. — 2002. — **27**. — P. 1040—1042.
3. *Mirov S., Fedorov V., Moskalev J. et al.* Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-IR Laser materials // Laser and Photon. Rev. — 2010. — **4**. — P. 21—41.
4. *Ono Y.O.* Electroluminescent Displays. — Singapore: World Scientific, 1995.
5. *Vlasenko N.A., Denisova Z.L., Kononets Ya.F. et al.* Near-infrared emitting ZnS:Er and ZnS(Se):Cr TFEL devices // J. SID. — 2004. — **12**. — P. 1—6.
6. *Велигура Л.И., Власенко Н.А., Денисова З.Л. и др.* Тонкопленочные электролюминесцентные структуры на основе ZnS(Se):Cr, излучающие в ближней инфракрасной области спектра // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2004. — Вып. 39. — С. 124—131.
7. *Vlasenko N.A., Oleksenko P.F., Mukhlyo M.A. et al.* Stimulated emission of Cr²⁺ ions in ZnS:Cr thin-films electroluminescent structures // Semicond. Phys., Quant. Electron. and Optoelectron. — 2009. — **12**. — P. 362—365.
8. *Vlasenko N.A., Oleksenko P.F., Denisova Z.L. et al.* Cr-Related Energy Levels and Mechanism of Cr²⁺ Ion Photorecharge in ZnS:Cr // Phys. status solidi (b). — 2008. — **245**. — P. 2550.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины,
Проспект Науки, 41
03028 Киев

Получено 07.04.2011