

УДК 548.4

## ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ ЦИНКА ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ZnSe:Fe НА СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ

А. А. Гладилин<sup>1</sup>, С. И. Ченцов<sup>2</sup>, С. А. Миронов<sup>1</sup>, О. В. Уваров<sup>1</sup>,  
Н. Н. Ильичев<sup>1</sup>, М. И. Студеникин<sup>1</sup>, Е. М. Гаврищук<sup>3</sup>, Н. А. Тимофеева<sup>3</sup>,  
Д. Ф. Аминев<sup>2</sup>, В. П. Калинушкин<sup>1</sup>

*Кристаллы селенида цинка, легированные железом с помощью высокотемпературной диффузии в атмосферах цинка и аргона, исследовались методом двухфотонной конфокальной микроскопии. Изучено влияние атмосферы на спектры и пространственное распределение двухфотонно возбуждаемой люминесценции в диапазоне от 425 до 725 нм. Показано, что легирование в цинке приводит к отсутствию примесно-дефектных центров, формирующихся в образцах, легированных в инертной атмосфере аргона.*

**Ключевые слова:** двухфотонная конфокальная микроскопия, полупроводники, ZnSe:Fe, дефекты, легирование.

*Введение.* Кристаллы ZnSe, легированные железом, используются в качестве активных сред при разработке твердотельных лазеров среднего ИК диапазона (3–5 мкм) [1]. В последнее время достигнуты рекордные генерационные характеристики Fe<sup>2+</sup>:ZnSe-лазеров при оптической накачке ионов Fe<sup>2+</sup> с помощью Er:YAG и HF-лазеров [1–5], в частности, с использованием в качестве исходного материала поликристаллического CVD-ZnSe [4, 5]. Однако создание малогабаритной высокоэффективной лазерной системы с использованием в качестве источника накачки известных лазеров среднего ИК диапазона в настоящее время маловероятно. В последние годы идет поиск других путей создания инверсной населенности уровней Fe<sup>2+</sup>, в частности, за счет их ударной

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: agladilin@kapella.gpi.ru.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

<sup>3</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, 603951 Россия, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

ионизации “горячими” (с энергией в несколько кэВ) электронами [6, 7]. Это требует детального изучения примесно-дефектной структуры кристаллов  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ . Как показано в работах [8–10], в процессе легирования  $\text{ZnSe}$  железом в кристаллах появляется ряд дефектов, не связанных с железом, люминесцирующих в диапазоне, в частности, 0.5–0.75 мкм. Эти дефекты, судя по полученным в [8–10] результатам, имеют сложное пространственное распределение. В частности, в кристаллах  $\text{ZnSe}$ , легированных с помощью высокотемпературной диффузии железом и хромом, наблюдаются области с повышенной интенсивностью люминесценции (ОПИЛ) в определенном спектральном диапазоне. ОПИЛ имеет вид полос, параллельных плоскости, с которой шло легирование. При этом пространственная ширина ОПИЛ составляет около сотни мкм [9–11]. Поэтому для изучения этих явлений будут использоваться методы, позволяющие исследовать пространственное распределение характеристик полупроводников – двухфотонная конфокальная микроскопия (ДФКМ) и сканирующая спектроскопия. Для исследования природы этих дефектов и нахождения возможных путей их ликвидации в данной работе изучается влияние на них атмосферы, в которой проводится легирование. В качестве атмосфер выбраны аргон (стандартная атмосфера легирования) и газообразный цинк.

*Эксперимент.* В данной работе исследовались кристаллы  $\text{ZnSe}$ , синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод), легированные железом в течение 240 часов при температуре 1000 °С в атмосферах аргона (образец № 1) и цинка (образец № 2). Образцы имели форму пластинок ( $10 \times 3.2 \times 2$  мм<sup>3</sup>). Легирование проводилось из металлической пленки железа, осажденной на одной стороне образца ( $10 \times 2$  мм<sup>2</sup>), путем отжига в ампуле в атмосферах, указанных выше. Распределение концентрации активных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  вдоль направления диффузионного потока рассчитывалось на основе данных о поглощении излучения на длине волны 2.8 мкм. Для этого использовался ИК-микроскоп HYPERION 2000 в комбинации с ИК-фурье-спектрометром Tensor-27 (Bruker). Подробное описание методики сканирования представлено в [12].

Исследование люминесцентных характеристик производилось с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии. Излучение возбуждающего Титан-Сапфирового лазера на длине волны 800 нм проходило в образец практически без поглощения, фокусировалось в малый объем порядка 1 мкм<sup>3</sup> и двухфотонно поглощалось. Коммерчески доступный конфокальный микроскоп CarlZeiss 710 NLO позволял проводить сканирование по плоскости и глубине и регистрировать люминесценцию в спектральном диапазоне от 425 до 725 нм с разрешением до 3 нм. Подробно эта методика описана в [9, 10, 13].

В данной работе исследовались люминесцентные характеристики образцов со стороны скола, перпендикулярного поверхности легирования. Таким образом, регистрировалось влияние концентрации железа на люминесценцию кристалла. Дополнительно для контроля истинности результатов проводились эксперименты и со стороны поверхности, с которой шло легирование.

Также исследовалась низкотемпературная фотолюминесценция (НФЛ). Измерения проводились в гелиевом криостате (5 К) при возбуждении непрерывным лазером на длине волны 405 нм. Регистрация НФЛ осуществлялась с помощью ПЗС матрицы в видимом и ближнем ИК (до 1100 нм) диапазоне [14].

*Результаты и обсуждение.* С помощью двухфотонной конфокальной микроскопии был получен набор плоских карт на длинах волн от 425 до 725 нм. На рис. 1(а) приведены зависимости люминесценции на длинах волн 540, 600 и 715 нм от расстояния от поверхности легирования. На рис. 1(б) показана плоская карта люминесценции кристалла № 1, снятая со стороны скола на глубине 100 мкм от поверхности скола кристалла на длине волны 540 нм. Эти результаты типичны для этого кристалла, а также для образцов, легированных железом в аналогичных условиях. Также на рис. 1(а) показан концентрационный профиль двухвалентного железа (Fe, черные квадраты), определенный по поглощению в ИК диапазоне.

На рис. 1(с) приведены спектры из разных зон кристалла, показанных на плоской карте (рис. 2(б)). В спектрах можно выделить полосы, относящиеся к примесно-дефектному диапазону: голубая, с максимумом в районе 520 нм, зеленая, с максимумом в районе 540 нм, желтая, с максимумом в районе 600 нм, и красные, со слабыми максимумами в районе 638, 667, 700 и 725 нм. На плоской карте, снятой в плоскости скола на глубине  $z = 100$  мкм (рис. 1(б)), видны границы зерен. Размеры зерен составляют несколько сотен микрон. Люминесценция границ зерен носит сложный характер и зависит от расстояния до поверхности легирования. Размеры примесных областей вокруг зерен имеют ширину порядка 10–20 мкм. В объеме образца не наблюдается крупных неоднородностей с различными люминесцентными характеристиками. Границы зерен занимают относительно небольшую долю объема кристалла, что позволяет их не учитывать при регистрации пространственного распределения люминесценции в основной части объема кристалла. Наблюдаемые в данном образце результаты были близки к результатам работы [9].

В данном материале можно выделить следующие области по расстоянию от поверхности легирования (рис. 1):

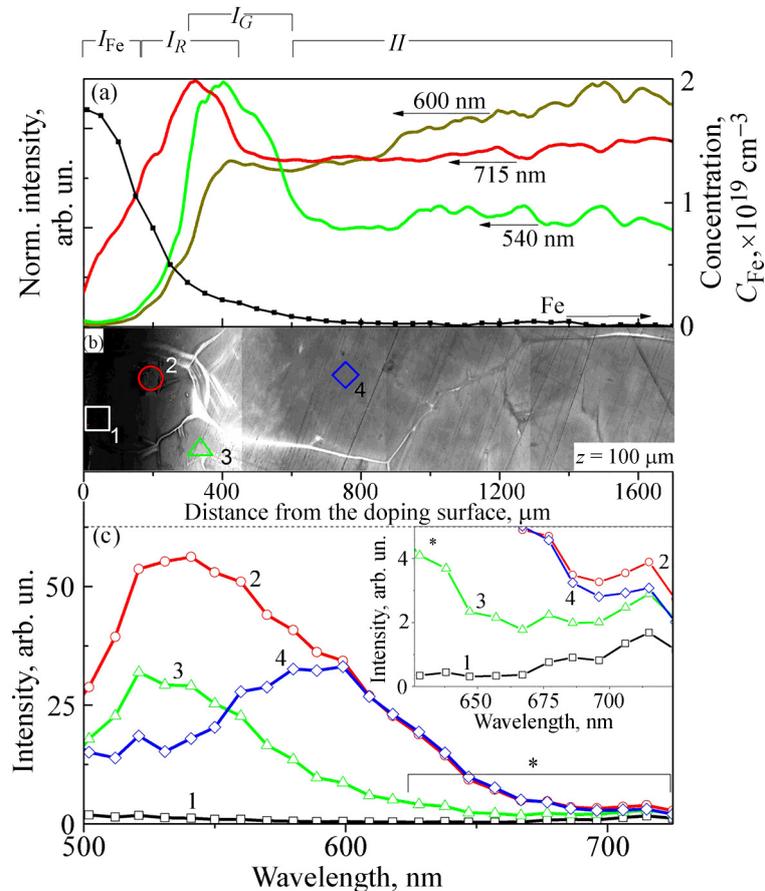


Рис. 1: Образец № 1 –  $ZnSe:Fe$ , легированный в атмосфере  $Ar$ : (a) профили распределений интенсивности люминесценции на длинах волн 540, 600 и 715 нм, а также распределение  $Fe^{2+}$  (черные квадраты, правая Y-ось); (b) плоская карта люминесценции образца № 1 на длине волны 540 нм, полученная на глубине 100 мкм со стороны скола; (c) спектры люминесценции из областей 1, 2, 3 и 4, отмеченных на карте (b); (c\*) на вставке показан увеличенный спектральный диапазон желтых и красных полос. Результаты получены при комнатной температуре.

– область  $I$  – часть кристалла, примыкающая к поверхности, с которой шло легирование с концентрацией железа больше  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Она имеет вид полосы, параллельной плоскости, с которой шло легирование, шириной примерно 400 мкм. В этой области люминесценция желтой полосы слабая. Интенсивность люминесценции желтой полосы постепенно увеличивается (примерно в 20–30 раз) при уменьшении концентрации железа.

В этой зоне кристалла также можно выделить следующие подзоны:

–  $I_G$  – ОПИЛ зеленой полосы. Максимум располагается на расстоянии примерно 400 мкм от поверхности легирования (рис. 1(а)). Пространственная ширина ОПИЛ составляет, примерно, 300 мкм. В подзоне  $I_G$  спектр состоит из широкой полосы с максимумом интенсивности в диапазоне от 520 до 540 нм с длинноволновым хвостом, идущим до 725 нм (ограничение детектируемого диапазона). При разложении на составляющие наиболее оптимальным вариантом является образование этой полосы за счет слияния относительно слабой по интенсивности голубой линии (520 нм), наиболее сильной зеленой линии (540 нм), несколько более слабой желтой линии (600 нм) и двух красных линий (677 и 715 нм);

–  $I_R$  – ОПИЛ красной полосы. Максимум располагается на расстоянии, примерно, 300 мкм от этой поверхности (рис. 1(а)). Пространственная ширина ОПИЛ, примерно, 250 мкм. Зоны  $I_R$  и  $I_G$  в значительной степени перекрываются. Схожие ОПИЛ наблюдались ранее в работах [8–10] в кристаллах ZnSe, легированных железом и хромом. В этой зоне спектр (рис. 1(с)) состоит из широкой полосы с максимумом в районе 520 нм с длинноволновым хвостом до, примерно, 610 нм и сопоставимой по интенсивности линии в районе 680–720 нм. При разложении на составляющие наиболее оптимальным вариантом является образование широкой линии в районе 520 нм за счет сложения наиболее сильной голубой линии и более слабых зеленой и желтых линий. Полоса в районе 680–720 мкм образована двумя линиями с максимумами в районе 677 и 715 нм;

–  $I_{Fe}$  – примыкающая к поверхности легирования, в которой практически подавлена люминесценция во всем спектральном диапазоне (рис. 1(а)). Примесно-дефектная люминесценция имеет максимум около 520 нм (голубая линия).  $I_{Fe}$  имеет пространственную ширину, примерно, 180 мкм;

– область II с концентрацией железа ниже предела обнаружения (меньше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>). В этой зоне доминирует люминесценция желтой полосы. Кроме того, наблюдается люминесценция голубой и красных линий с длиной волны 677 и 715 нм. Эти результаты были типичны для этого класса кристаллов, легированных в указанных выше условиях.

На рис. 2(а) приведены зависимости люминесценции на длинах волн 540, 600 и 715 нм от расстояния от поверхности легирования. На рис. 2(б) показана плоская карта люминесценции кристалла № 2, снятая со стороны скола на глубине 100 мкм от поверхности скола кристалла на длине волны 540 нм. Эти результаты типичны для этого кристалла, а также для образцов, легированных железом в аналогичных условиях. Также на рис. 2(а) показан концентрационный профиль двухвалентного железа, определенный по поглощению в ИК диапазоне.

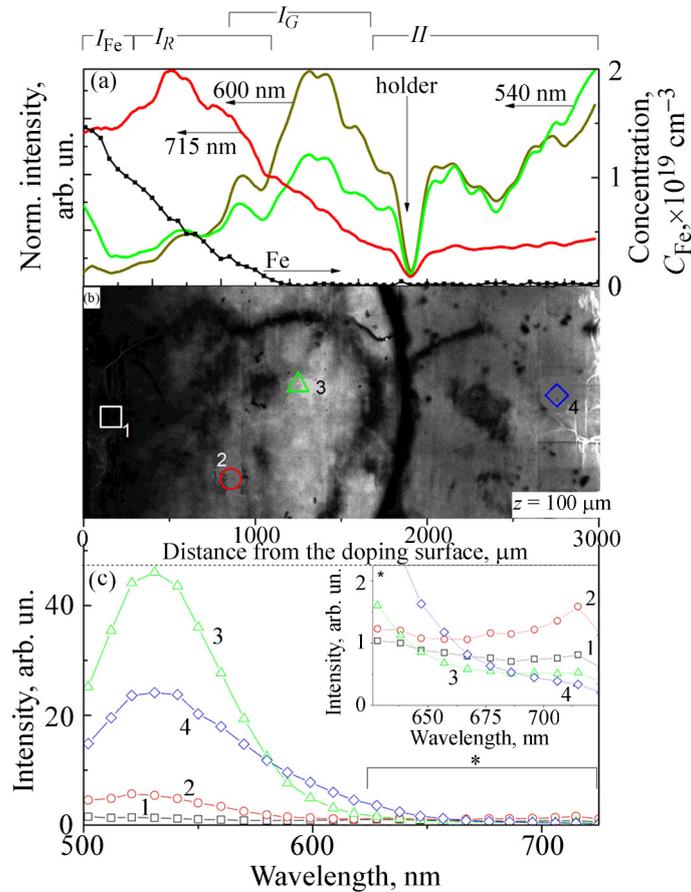


Рис. 2: Образец № 2 – ZnSe:Fe, легированный в атмосфере Zn: (a) профили распределений интенсивности люминесценции на длинах волн 540, 600 и 715 нм, а также распределение  $Fe^{2+}$  (черные квадраты, правая Y-ось), провал в распределении связан с держателем образца (holder); (b) плоская карта люминесценции образца № 2 на длине волны 540 нм; (c) спектры люминесценции из областей 1, 2, 3 и 4, отмеченных на карте (b); (c\*) на вставке показан увеличенный спектральный диапазон желтых и красных полос. Результаты получены при комнатной температуре.

На рис. 2(c) приведены спектры из разных зон кристалла № 2, показанных на плоской карте рис. 2(b). В спектрах можно выделить полосы, относящиеся к примесно-дефектному диапазону: зеленые с максимумом в районе 530 и 550 нм, голубая с максимумом в районе 520 нм и красные линии со слабыми максимумами в районе 725 нм. Границы зерен в этих кристаллах также видны. Однако в ряде случаев они окружены примесными атмосферами в сотни микрон. Эти атмосферы – области с пониженной интенсивностью люминесценции зеленых и голубых линий. Это затрудняет анализ про-

странственного распределения люминесцентных характеристик. Кроме того, с противоположного края от поверхности легирования наблюдается область порядка 100 мкм с повышенной концентрацией дислокаций. Тем не менее, в данном материале можно выделить следующие области:

– область  $I$  – часть кристалла, примыкающая к поверхности, с которой шло легирование с концентрацией железа больше  $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Она имеет вид полосы, параллельной плоскости, с которой шло легирование, шириной примерно 1000 мкм. Коэффициент диффузии железа в кристаллах CVD-ZnSe, легированных в атмосфере цинка, больше, чем при легировании в атмосфере инертных газов [15]. Отметим, что концентрация железа у поверхности образцов № 1 и № 2 отличается незначительно –  $1.8 \times 10^{19}$  и  $1.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , соответственно.

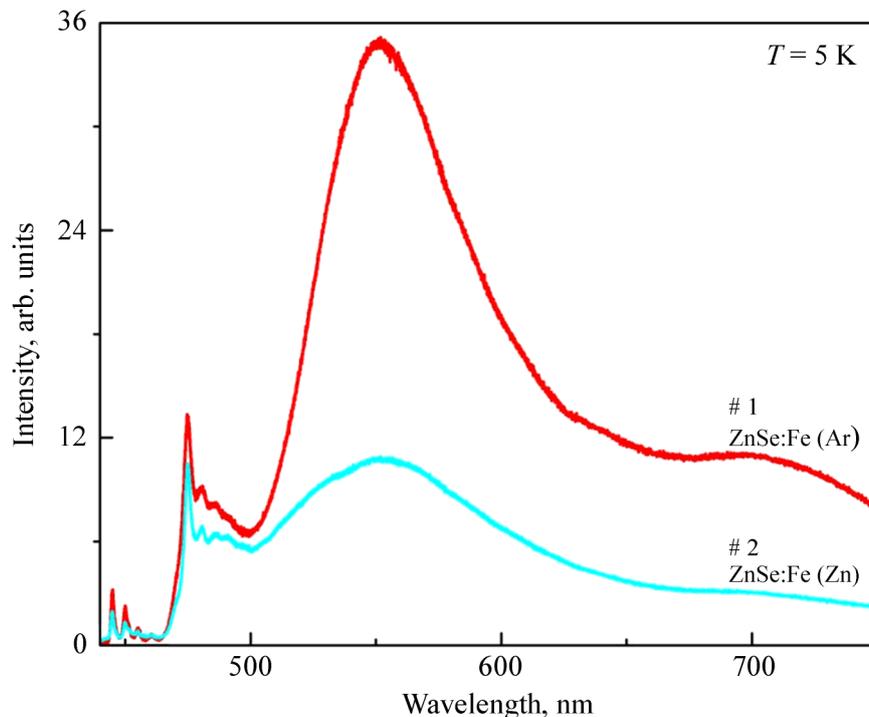


Рис. 3: Спектры низкотемпературной фотолуминесценции образцов № 1 и № 2. Результаты получены при  $T = 5 \text{ K}$ .

В ней можно выделить следующие подзоны:

–  $I_G$  – ОПИЛ зеленой полосы, расположенной на расстоянии 1300 мкм от поверхности легирования. Пространственная ширина ОПИЛ, примерно, 1000 мкм. Спектр в этой зоне характеризуется люминесценцией зеленой полосы при несколько большей интен-

сивности линии с максимумом около 530 нм. Люминесценция голубой и красной линий практически не детектировалась: красные линии видны только в части этой зоны;

–  $I_R$  – ОПИЛ красной полосы, расположенной на расстоянии, примерно, 500 мкм от поверхности легирования и шириной, примерно, 800 мкм. Зоны  $I_R$  и  $I_G$  в значительной степени перекрываются. Спектр в области  $I_R$  (рис. 2(с)) характеризуется люминесценцией зеленой с максимумом 530 нм и слабыми красной (715 нм) и голубой линий;

–  $I_{Fe}$  – примыкающая к поверхности легирования и шириной 250 мкм. Люминесценция всех полос существенно подавлена. Примесно-дефектная люминесценция имеет максимум около 520 нм;

– область II с концентрацией железа меньше  $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В этой зоне доминирует люминесценция зеленой полосы с максимумом около 550 нм. Также регистрировалась слабая голубая линия. Эти результаты были типичны для этого класса кристаллов, легированных в указанных выше условиях.

Видно, что результаты исследования образцов № 1 и № 2 близки. В обоих наблюдается (1) зона  $I_{Fe}$  с подавленной интенсивностью люминесценции во всем исследуемом спектральном диапазоне, (2) ОПИЛ зеленой и красной полосы ( $I_G, I_R$ ) и (3) область II кристалла с квазистабильными (в макроскопическом плане) люминесцентными характеристиками. Различия состоят в том, что в кристаллах № 2 (Zn-атмосфера) наблюдается (1) отсутствие люминесценции желтой линии, (2) меньшая интенсивность люминесценции голубой и, возможно, красных линий, (3) увеличение расстояния от поверхности легирования и уширение ОПИЛ, (4) расщепление зеленой полосы на две с максимумами около 530 и 550 нм.

Наблюдаемые полосы в диапазоне от 500 до 725 нм в литературе ассоциируются с примесями меди [16], галлия [17], кислорода [18], хлора [19] или другими. Так как эксперименты по ДФКМ проводятся при комнатной температуре, спектральные линии уширены.

Для детального изучения спектральных характеристик примесно-дефектного диапазона были проведены исследования НФЛ при температуре 5 К (рис. 3). Спектр НФЛ демонстрирует наличие широких полос. Интенсивность люминесценции примесно-дефектного диапазона образца № 2 меньше № 1 в 3 раза, притом что интенсивность синей полосы, ассоциированная с излучением экситона и фононных повторений, в диапазоне от 440 до 490 нм, практически совпадает. Данный результат свидетельствует о комплексной природе дефектов, содержащих вакансии цинка.

*Заключение.* Полученные результаты позволяют утверждать:

1. В кристаллах, легированных в атмосфере цинка, также регистрируются ОПИЛ. Обнаружено, что расстояние максимума от поверхности легирования и пространственная ширина ОПИЛ коррелирует с профилем распределения двухвалентного железа.

2. Примесно-дефектные центры, наблюдаемые в кристаллах, легированных в атмосфере аргона, приводящие к люминесценции на длинах волн 520 и 600 нм (голубые и желтые линии, соответственно), включают в себя дефекты, связанные с недостатком цинка (например, вакансии цинка). Легирование в атмосфере цинка приводит к тому, что они не образуются в процессе диффузии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00113.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, et al., *Laser & Photonics Reviews* **4**(1), 21 (2010). DOI: 10.1002/lpor.200810076.
- [2] Н. Н. Ильичев, В. П. Данилов, В. П. Калинушкин и др., *Квантовая электроника* **38** (2), 95 (2008).
- [3] M. P. Frolov, Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, et al., *Optics letters* **43**(3), 623 (2018). DOI: 10.1364/OL.43.000623.
- [4] K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, et al., *Laser Physics Letters* **13**(5), 055002 (2016). DOI: 10.1088/1612-2011/13/5/055002.
- [5] R. I. Avetisov, S. S. Balabanov, K. N. Firsov, et al., *Journal of Crystal Growth* **491**, 36 (2018). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.03.025.
- [6] А. А. Гладилин, Э. С. Гулямова, В. П. Данилов и др., *Квантовая электроника* **46** (6), 545 (2016).
- [7] C. Kim, J. M. Peppers, D. V. Martyshkin, et al., Chromium doped ZnSe and ZnS gain media for optically and electrically pumped mid-IR lasers. In *Solid State Lasers XVIII: Technology and Devices* (San Jose, USA, 2009) Vol. 7193, p. 71932R. DOI: 10.1117/12.809872.
- [8] А. А. Гладилин, Н. Н. Ильичев, В. П. Калинушкин и др., *Физика и техника полупроводников* **53** (1), 5 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.01.46979.8821.

- [9] С. С. Балабанов, Е. М. Гаврищук, А. А. Гладили и др., Неорганические материалы **55**(5), 459 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19050014.
- [10] A. Gladilin, S. Chentsov, O. Uvarov, et al., Journal of Applied Physics **126**(1), 015702 (2019). DOI: 10.1063/1.5094954.
- [11] A. Gladilin, O. Uvarov, S. Mironov, et al., Acta Physica Polonica A **136**(4), 637 (2019). DOI: 10.12693/APhysPolA.136.637.
- [12] K. Firsov, E. Gavrishchuk, V. Ikonnikov, et al., Laser Physics Letters **13**(1), 015001 (2015). DOI: 10.1088/1612-2011/13/1/015001.
- [13] V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, and A. A. Gladilin, Journal of Electronic Materials **47**(9), 5087 (2018). DOI: 10.1007/s11664-018-6393-4.
- [14] V. Krivobok, S. Nikolaev, S. Chentsov, et al., Journal of Luminescence **200**, 240 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.03.026.
- [15] Н. А. Тимофеева, Е. М. Гаврищук, Д. В. Савин и др., Неорганические материалы **55**(12), 1274 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19120121.
- [16] G. B. Stringfellow and R. H. Bube, Physical Review **171**(3), 903 (1968). DOI: 10.1103/PhysRev.171.903.
- [17] M. Yamaguchi, A. Yamamoto, and M. Kondo, Journal of Applied Physics **48**(12), 5237 (1977). DOI: 10.1063/1.323554.
- [18] Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, Е. М. Гаврищук, Физика и техника полупроводников **35**(1), 25 (2001).

Поступила в редакцию 26 марта 2020 г.

После доработки 21 июня 2020 г.

Принята к публикации 22 июня 2020 г.