Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

на правах рукописи

Гладилин Андрей Александрович

# Структурные и оптические свойства кристаллов селенида и сульфида цинка, легированных железом и хромом

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

В.П. Калинушкин

Москва – 2020

# Оглавление

Введение	4
Глава I	
Обзор литературы	
1. Полупроводниковые лазеры	12

2. Дефектная структура ZnSe и ZnS .....

## Глава II

Исследуемые образцы	44
1. Экспериментральные образцы – класс 1	44

2.	Экспериментральные образцы – класс 2	46
3.	Экспериментральные образцы – класс 3	47

## Глава III

Экспериментальные методики	<b>49</b>
1. Двухфотонная конфокальная микроскопия	49
2. Низкотемпературная микрофотолюминесценция	52
3. Катодолюминесценция	53
4. Инфракрасная спектроскопия	55

# Глава IV

Спектральные и пространственные характеристики лю-		
минесценции видимого диапазона	57	
1. Монокристаллические образцы	57	
2. Поликристаллический CVD-ZnSe	71	
2.1. CVD-ZnSe	71	
2.2. CVD-ZnSe-HIP	73	

23

2.3. CVD-ZnSe:Fe	75
2.4. CVD-ZnSe:Cr-HIP	80
2.5. CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP и CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP	85
2.6. CVD-ZnSe:Fe:ZnSe и CVD-ZnS:Fe:ZnS	92
3. Диффузионная модель формирования областей с повышенной ин-	
тенсивностью люминесценции	93
4. Монокристаллы Бр-ZnSe:Fe	102

# Глава V

Катодолюминесценция ионов ${f Fe}^{2+}$ в среднем ИК диа-			
пазоне			
1. Катодолюминесценция – класс 1	108		
2. Концентрационная серия – класс 2	111		
Заключение			
Список литературы			

## Введение

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию оптических и структурных свойств кристаллов селенида цинка, сильнолегированных железом и хромом, методом термодиффузии. Особое внимание уделено катодолюминесценции в среднем ИК диапазоне и люминесцентной спектроскопии в видимом диапазоне и её пространственному распределению в объеме образцов.

Актуальность исследуемой проблемы. Средний инфракрасный диапазон традиционно представляет интерес для фундаментальных исследований и прикладных применений. В последние годы кристаллические полупроводники на основе халькогенидов цинка, легированные переходными метлами, являются перспективными материалами в качестве активной среды для лазеров среднего инфракрасного диапазона. К настоящему времени наибольшие успехи были достигнуты на кристаллах селенида цинка, легированного железом. Первая работа была опубликована в 1999, в которой обсуждались генерационные характеристики ZnSe:Fe при азотных температурах [1]. Для создания инверсной населенности использовались лазеры среднего ИК-диапазона. Полоса поглощения железа лежит в диапазоне 2, 5 - 3, 5 мкм. Основными источниками накачки были лазеры Er:YAG (2,9 мкм) и электроразрядные нецепные HF/DF (2, 6 - 3, 1 мкм) лазеры.

В 2005 — 2006 годах была получена генерация при комнатной температуре [2,3],а в 2008 году реализована схема генерации при комнатной температуре в одночастотном режиме [4]. Позже, при накачке HF лазером была получена суммарная энергия генерации около 30 мДж на длине волны 4, 5 — 4, 7 мкм [5]. В настоящее время лучшие лазерные характеристики были получены в [6] — 1,2 Дж в импульсе при длительности 100 нс при комнатной температуре. Ввиду сложности использования указанных выше лазеров для создания "промышленных" лазерных систем на основе ZnSe:Fe, ведется поиск новых типов оптического возбуждения ионов железа. Одно из направлений исследований – солегирование матрицы полупроводника железом и другими примесями. Наибольше внимание было уделено кобальту и хрому. При этом идет накачка солеганда, и реализуется передача энергии к железу. Данная схема позволяет использовать в качестве накачки более коротковолновые лазеры [7].

Другое направление – интеграция кристалла ZnSe:Fe в промышленные лазеры. В 8 сообщалось о получении излучение с длиной импульса 50 нс, частотой 200 Гц и энергией в импульсе 2 мкДж при использовании Er:YLF резонатора. Идут разработки в области нано- и микроустройств. В [9] сообщалось о получении генерации одиночного микрокристалла ZnSe:Fe при возбуждении Er:YAG лазером. Центр линии излучения 4,24 мкм, ширина линии составляет  $\sim 10$  нм, порог генерации ~ 7,4 мДж в импульсе. Однако вплоть до настоящего времени не удавалось создать "промышленные" варианты малогабаритного, высокоэффективного с достаточно высокой средней мощностью лазера на основе ZnSe:Fe с использованием оптической накачки. Альтернативным источником накачки может служить ударная ионизация высокоэнергетическими «горячими» электронами. Для использования данной технологии необходимо знание о структуре кристалла и распределения дефектов, влияющих на оптические характеристики. Кроме того, эти знания носят самостоятельный научный интерес. Систематические данные, описывающие дефектно-примесные структуры сильнолегированных кристаллов А2В6 в литературе, отсутствуют.

Целью диссертационной работы является изучение примесно-дефектного состава халькогенидов цинка, легированных переходными металлами, влияния параметров легирования на распределение примесей и дефектов в объеме кристалла, а также исследование возможности создания высокоэффективных лазеров ИК-диапазона при формировании инверсной населенности в ионах активатора путем ударного возбуждения горячими электронами. Для решения поставленных целей будут решены следующие задачи:

• Исследование примесно-дефектного состава нелегированных и легированных железом и хромом с помощью термодиффузии кристаллов селенида цинка

- Исследование пространственного распределения центров излучательной и безызлучательной рекомбинации в этих кристаллах при двухфотонном возбуждении неравновесных носителей заряда.
- Определение концентрационных профилей легирующих компонентов и исследование влияния природы и концентрации ионов (Fe, Cr) на характеристики люминесценции образцов ZnSe:Cr, ZnSe:Fe при двухфотонном возбуждении неравновесных носителей заряда.
- Исследование оптических характеристик ZnSe:Fe при возбуждении атомов Fe<sup>2+</sup> пучком электронов с энегией десятки кэB.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Показано, что в кристаллах селенида и сульфида цинка в результате легирования с помощью термодиффузии железом и хромом образуются как минимум 3 типа примесно-дефектных центров.
- 2. Показано, что легирование кристаллов ZnSe и ZnS переходными металлами Fe (Cr) сопровождается образованием большого количества примеснодефектных центров и приводит к формированию локальных областей, характеризующиеся повышенной интенсивностью люминесценции, параллельных поверхности легирования и шириной сотни микрон. Данное явление наблюдается в результате легирования железом и хромом всех исходных (нелегированных) кристаллов ZnSe и ZnS при всех используемых в данной работе способах легирования. Показано, что оно типично для полупроводников, легированных с помощью термодиффузии.
- 3. Продемонстрировано подавление интенсивности краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа в кристаллах ZnSe:Fe и обнаружен эффект ее частичного восстановления в результате отжига в атмосфере цинка. Показано, что "гашение" люминесценции может быть связано не только с рекомбинацией через ионы железа, но и с загрязнением кристалла в процессе легирования.

- 4. Впервые зарегистрирована люминесценция ионов железа в кристаллах селенида цинка при температурах 77 и 300 К при возбуждении пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ в диапазоне 3, 6 4, 4 мкм. Регистрируемый спектр люминесценции, ее кинетика и влияние на эти параметры температуры соответствуют переходу электрона с уровня <sup>5</sup>T<sub>2</sub> на уровень <sup>5</sup>E ионов железа.
- 5. Исследована зависимость интенсивности и кинетики люминесценции в среднем ИК-диапазоне, образованная переходом электронов с уровня  ${}^{5}T_{2}$  на уровень  ${}^{5}E$  ионов железа в кристаллах ZnSe, от концентрации железа при возбуждении ионов железа пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ при температурах 77 и 300 К в интервале концентраций железа 0,01 14 масс. %. Определено, что оптимальными для создания инверсной населенности ионов железа с помощью "горячих" электронов являются кристаллы монокристаллического ZnSe, легированные Fe с концентрацией 0, 5 1 масс. %, отожженные в атмосфере цинка.

Практическая значимость работы заключается в исследовании влияния процессов легирования на примесно-дефектный состав и пространственное распределение примесно-дефектных центров в объеме кристалла. Изучение их природы и распределения в кристалле позволяет оптимизировать процесс роста наиболее перспективных образцов. Исследования влияния указанных выше характеристик используемых материалов позволит подойти к решению проблемы создания малогабаритного, высокоэффективного и достаточно мощного (со средней мощностью порядка Вт и больше) источника когерентного излучения, работающего с перестройкой волны излучения в диапазоне 4 – 5 мкм. Такие системы крайне необходимы для широкого спектра применений: зондирование атмосферы, спектроскопия газов, медицина и другие.

Работа имеет следующую структуру:

**Первая** глава содержит обзор литературы по оптическим и структурным свойствам кристаллов селенида (сульфида) цинка, легированного металлами.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых в данной работе образцов. В частности, рассматривают технологические процессы синтеза и легирования кристаллов, а также процедуры последующей их обработки.

**Третья** глава посвящена описанию экспериментальных методик, используемых в данной работе, таких как катодолюминесценция, низкотемпературная микрофотолюминесценция, двухфотонная конфокальная микроскопия, сканирующая ИК спектроскопия и другие.

Четвёртая глава посвящена экспериментальному наблюдению проведенному с помощью двухфотонно возбуждаемой и низкотемпературной фотолюминесценций, и описанию примесно-дефектного состава кристаллов селенида (сульфида) цинка, легированного железом (хромом) с помощью высокотемпературной диффузии. Приведены спектральные данные из различных по концентрациям железа и хрома областей кристаллов, а также пространственное распределение люминесцентных характеристик. Выдвинута модель, описывающая полученные данные.

Пятая глава посвящена экспериментальному наблюдению люминесценции при облучении кристаллов селенида цинка, легированного железом, электронами с энергией в несколько десятков кэВ. Получены спектры и кинетики излучения Fe<sup>2+</sup> в среднем ИК диапазоне. Определены оптимальные параметры легирования кристаллов, для создания инверсной населенности с помощью электронной накачки.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- 1. Кристаллы ZnSe и ZnS, легированные железом (хромом) в аргоне, загрязняются во время процесса легирования как минимум тремя типами примесно-дефектных центров – двумя диффундирующими вместе с железом(хромом) из зоны легирования, и одним, распределенным по всему объему кристалла.
- 2. Легирование кристаллов ZnSe и ZnS переходными металлами Fe и Cr сопровождается образованием большого количества примесно-дефектных

центров и формированием протяженных локальных областей шириной сотни микрон, характеризующихся повышенной интенсивностью люминесценции и расположенных параллельно поверхности легирования. Образование этих областей происходит в результате совместной диффузии железа (хрома) и как минимум двух типов примесно-дефектных центров с разными коэффициентами диффузии. Данный результат является общим свойством для полупроводников, в которых есть пространственные градиенты концентраций рекомбинационо-активных примесно-дефектных центров.

- Гашение краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа, связано не только с рекомбинацией носителей заряда через ионы железа, но и с загрязнением кристалла в процессе легирования.
- 4. При облучении пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ кристаллов селенида цинка, легированных железом, наблюдается люминесценция в диапазоне от 3,6 до 4,4 мкм, обусловленная излучательным переходом между уровнями внутрицентровых состояний  ${}^{5}T_{2}$  и  ${}^{5}E$  ионов  $\mathrm{Fe}^{2+}$ .
- 5. Загрязнение кристаллов в процессе легирования различными примеснодефектными центрами оказывает большее влияние на эффективность возбуждения ионов Fe<sup>2+</sup> в ZnSe:Fe пучком горячих электронов, чем наличие крупных структурных дефектов.
- 6. При увеличении концентрации Fe в кристаллах ZnSe:Fe наблюдается эффект концентрационного тушения времени жизни электрона на возбужденном уровне  ${}^{5}T_{2}$  иона Fe<sup>2+</sup> при температуре 77 K.

**Личный вклад** автора является определяющим: все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. В частности, автором проведены обработка и анализ экспериментальных данных, полученных с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии; создана уникальная установка, позволяющая исследовать люминесценцию в среднем ИК диапазоне при облучении образцов потоком электронов с энергией в несколько десятков кэВ; проведены спектральные и кинетические исследования катодолюминесценции в среднем ИК диапазоне, в том числе автор участвовал в подготовке образцов к исследованиям катодолюминесценции, а также в оформлении результатов для статей и тезисов конференций.

**Апробация** работы проводилась на основных российских и международных конференциях, в том числе:

- VIII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур», г. Рязань, Россия, сентябрь 2015.
- XII Российская конференция по физике полупроводников, г. Москва, Россия, сентябрь 2015.
- XVII Всероссийская молодежная конференция по «Физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто - и наноэлектроника», г. Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 2015.
- Международная конференция «Оптика лазеров» (Laser Optics 2016), г. Санкт-Петербург, Россия, июнь 2016.
- Международная конференция «The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT) 2016», Минск, Белоруссия, сентябрь 2016.
- Международная конференция «Defects Recognition Imaging and Physics in Semiconductors», г. Вальядолид, Испания, октябрь 2017.
- III Всероссийская конференция «Импульсная сильноточная вакуумная и полупроводниковая электроника» (ИСВПЭ – 2017), г. Москва, Россия, октябрь 2017.

- Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения, г. Москва, Россия, май 2018.
- XVI Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», г. Н. Новгород, Россия, май 2018.
- Международная конференция «Оптика лазеров» (Laser Optics 2018), г. Санкт-Петербург, Россия, июнь 2018.
- XVII Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск, Россия, сентябрь 2018.
- Школа-конференция молодых ученых ИОФ РАН «Прохоровские недели»,
  г. Москва, Россия, октябрь 2018.
- XLVIII Международная конференция по физике полупроводников «Jaszowiec 2019», г. Щирк, Польша, июнь 2019.
- Международная конференция «Conference on Lasers and Electro-Optics / Europe and European Quantum Electronics Conference» (CLEO<sup>®</sup> / Europe-EQEC), г. Мюнхен, Германия, июнь 2019.
- XV Международная конференция «Diffusion in Solids and Liquids DSL2019», г. Афины, Греция, июнь 2019.
- Международная конференция «Laser Congress», г. Вена, Австрия, октябрь 2019.

Основные результаты диссертации **опубликованы** в 11 печатных работах, в том числе в 9 публикациях индексирующихся в системе Web Of Science.

### Глава І

#### Обзор литературы

#### 1. Полупроводниковые лазеры

Полупроводниковые структуры для лазеров среднего ик диапазона

В последние годы возрастает интерес к широкозонным полупроводниковым структурам, легированным переходными металлами, в качестве активной среды для лазеров среднего ИК диапазона. Данный диапазон представляет большой интерес не только дня фундаментальных измерений, так и для целого ряда практических применений, таких как экологический мониторинг атмосферы (рис. 1.1),, неинвазивную экспресс –диагностику различных заболеваний, спектроскопию газов (рис. 1.2), в том числе мониторинг утечки нефти и природного газа.



Рис. 1.1: Спектр пропускания атмосферы.

Для получения излучения в среднем ИК диапазоне полупроводниковые кристаллы A2Б6 (ZnSe, ZnS, CdSe и другие) легируют переходными металлами (Fe и Cr). Используя данные соединения, становится возможным "перекрыть" спектральный диапазон среднего инфракрасного излучения от 1,8 до 6 мкм (рис. 1.3).



Рис. 1.2: Спектры поглощения газов.



Рис. 1.3: Спектральные диапазоны работы лазеров на основе А2Б6, легированные цинком и хромом.

Изучение легированных полупроводников A2Б6 началось в 60-х годах XX века [10–15].

Но лазерная генерация на таких средах была обнаружена значительно позже. Первые результаты на ZnSe:Cr были получены в [16]. На кристаллах ZnSe:Fe результаты были полечены позже. Железо Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>) и хром Cr<sup>2+</sup> (3d<sup>4</sup>) имеют спектроскопически схожую электронную конфигурацию 3d<sup>n</sup> – 3d<sup>10-n</sup>, поэтому авторы [16] ожидали схожие наблюдать схожие характеристики.

Были установлено, что тетраэдрическое окружение легандов в халькогенидах цинка приводит к расщеплению синглетного уровня <sup>5</sup>D переходного металла Fe<sup>2+</sup> и Cr<sup>2+</sup> засчет эффекта кристаллического поля на дуплет <sup>5</sup>E и триплет <sup>5</sup>T<sup>2</sup> (рис. 1.4). При этом для Fe<sup>2+</sup> основным состоянием является <sup>5</sup>E, а <sup>5</sup>T<sub>2</sub> – первым возбужденным. Для Cr<sup>2+</sup> – наоборот.



Рис. 1.4: Схема ращипления энергетических уровней иона Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>) при воздействии кристаллического поля. [11,17]

Было определено, что расщепление основного состояния  $Fe^{2+}$  в ZnSe составляет около 3000 см<sup>-1</sup> (3333 нм). В ZnS:Cr расщепление энергетически шире, около 3400 см<sup>-1</sup> [18].

В [17] было показано, что бесфононный переход (ZPL - переход между нижними подуровнями  ${}^{5}T_{2}$  и  ${}^{5}E$  уровнями) в ZnSe:Fe соответствует 2747 см<sup>-1</sup>. Для ZnSe:Cr бесфононный переход составил 2737 см<sup>-1</sup> [19].

В [20] с помощью фотовозбуждаемого ЭПР было показано, что энергетические уровни Fe<sup>2+</sup>располагаются на расстоянии 1,1 эВ над потолком валентной зоны. А в случае ZnSe:Cr – 1,9 эВ.

Таким образом, кристаллы А2Б6, легированные активаторами  ${\rm Fe}^{2+}$  и  ${\rm Cr}^{2+}$ 

наиболее всего подходят для лазерных применений. Химически стабильные двухвалентные ионы имеют мультиплексную структуру, подходящую для создания перестраиваемого лазера, работающего в среднем ИК диапазоне, а также широкую линию поглощения, большое сечение и отсутствие поглощения в возбужденном состоянии.

В [21] авторы использовали как монокристаллы, выращенные методом Чохральского, так и поликристаллы, выращенные методом химического осаждения (CVD – chemical vapor deposition). Было показано, что результаты отличаются не существенно, и отличие вносится границами зерен. Таким образом, данный результат дал толчок развитию в данном направлении, так как освобождал от необходимости использовать дорогие и трудно получаемые монокристаллы с высоким оптическим качеством. Поликристаллы были доступнее, так как на основе ZnSe изготавливались оптические элементы для инфракрасной оптики.

Таким образом, использование CVD кристаллов и легирования объемных полупроводников, позволило создать методику синтеза кристаллов с высокими оптическими характеристиками. Как отмечалось в [22] данный факт достаточно редок для активных лазерных твердотельных элементов.

Стоит отметить, что кристаллы A2Б6, легированные железом используются как пассивные затворы и синхронизаторы мод [23]. Эта тема представляет самостоятельный интерес и не рассматривается в данной работе.

Как было отмечено выше, ионы железа и хрома, попадая в матрицу селедида (сульфида) цинка, показывают расщепление основного состояния. Данное расщепление ложится в запрещенной зоне. На графике пропускания появляется линия поглощения, соответствующая внутрицентровому переходу. ZnSe:Cr имеет полосу поглощения в диапазоне 1, 5 - 2, 1 мкм в зависимости от температуры , а полосу излучения – в чуть длинноволновой области спектра – 1, 8 - 3, 2 мкм (рис. 1.5). ZnSe:Fe имеет полосу поглощения в диапазоне 2, 6 - 3, 6 мкм в зависимости от температуры , а полосу излучения – в чуть длинноволновой области спектра – 3, 6 - 4, 4 мкм (рис. 1.6).



Рис. 1.5: Спектральные диапазоны поглощения и излучения ZnSe:Cr<sup>2+</sup>. На вставке: расщепление основного уровня Cr<sup>2+</sup>в кристаллическом поле. [21]



Рис. 1.6: Спектральные диапазоны поглощения ZnSe:Fe<sup>2+</sup> (i) при комнатной температуре, ZnSe;Fe:Cr (ii) при комнатной температуре и ZnSe:Fe (iii) при 20 К. [2]

Данная полоса поглощения подходит для оптической накачки нецепным газоразрядным HF(DF) лазером и Er:YAG, которые излучают в диапазоне 3 мкм. Однако, получить генерацию при комнатной температуре быстро не удалось, в отличие от хрома [16]. В работе [1] демонстрируется излучение при низких температурах (максимальная выходная энергия составила 12 мДж при 130 K), а также возможность перестройки сигнала в диапазоне от 3,98 до 4,54 мкм.

При комнатной температуре излучение ZnSe:Fe было получено в [2]. Использовалось 3 метода накачки для получения ИК излучения:

- 2, 92 мкм прямое внутрицентровое возбуждение Fe<sup>2+</sup> с уровня <sup>5</sup>E на первый возбужденный уровень <sup>5</sup>T<sub>2</sub>;
- 1,56 мкм прямое внутрицентровое возбуждение  $Cr^{2+}$  с уровня  ${}^{5}T_{2}$  на первый возбужденный уровень  ${}^{5}E$  и передача энергии на первый возбужденный уровень  $Fe^{2+}$   ${}^{5}T_{2}$ ;
- 0,532 мкм возбуждение через фото-ионизационный переход Fe<sup>2+</sup>.

В качестве образцов использовались нелегированные поликристаллические образцы, полученные методом химического осаждения и легированные методом высокотемпературной диффузии. В ампулу закладывались одновременно кристалл ZnSe и порошок FeSe или CrSe. Затем она откачивалась и помещалась в печь для отжига при температуре 820 – 1120°C на 5 – 14 суток. После кристаллы полировались.

Контроль концентрации синтезированных образцов ZnSe:Fe и ZnSe:Fe:Cr осуществлялся с помощью ИК спектрометрии по спектру поглощения. Основой системы накачки служил Nd:YAG лазер.

Авторы показали, что при возбуждении 2,92 мкм наблюдается спектра излучения в диапазоне 3100 - 5000 нм (рис. 1.7А). Также впервые было продемонстрирована передача энергии от Cr<sup>2+</sup> к Fe<sup>2+</sup> при возбуждении 1,56 (рис. 1.7В). Также авторы предполагают, что возбуждение видимым светом 0,532 нм фотоионизирует ионы Fe<sup>2+</sup> и переводит в состояние 3+. Затем электрон из зоны проводимости переведет железо из состояния 3+ в первое возбужденное



Рис. 1.7: (A) Излучение ZnSe:Fe при комнатной температуре при возбуждении 2,92 мкм с энергией (i) 2 мДж, (ii) 5 мДж, (iii) 8 мДж; (B) излучение ZnSe:Fe:Cr (iv) и ZnSe:Cr (v) при возбждении 1,56 мкм. [2]

состояние 2+. Данная схема возбуждения была выдвинута другим авторским коллективном и реализована на соединении InP:Fe [24].

В 2007 году была предложена математическая модель описания распространения возбуждающего Fe<sup>2+</sup> излучения в ZnSe при произвольном отношении длительности импульса излучения к времени релаксации среды [25]. Монокристаллы ZnSe легировались Fe<sup>2+</sup> при термодинамическом равновесии фаз твердого ZnSe, твердого Fe и пара. Были получены образцы с пропусканием 7 – 50 %. Накачка осуществялась YSGG:Yb<sup>3+</sup> :Cr<sup>3+</sup> :Ho<sup>3+</sup> лазером на длине волны 2,92 мкм в полосу поглощения железа. В эксперименте контролировались проходящая сквозь кристалл энергия возбуждающего сигнала и ИК-излучение кристалла, при варьировании мощности накачки. Модель основана на предложенной в [16] двухуровневой системе.

Для каждой поперечной координаты растекания находилась плотность энергии на выходе. Интегрирование по поперечной координате растекания дает выходную энергию. Коэффициент пропускания определялся как отношение выходной энергии к падающей энергии. Предполагалось, что продольное распределение ионов Fe<sup>2+</sup> однородно. Наилучшее приближение экспериментальных данных реализуется при плотности энергии насыщения 0,076 Дж/см<sup>2</sup>. В итоге модель показывает качественное совпадение экспериментальных и теоретиче-



Рис. 1.8: Зависимость пропускания ZnSe:Fe<sup>2+</sup> от пиковой плотности энергии: точки – эксперимент, линия – теоретический расчет. [25]

ски рассчитанных данных (рис. 1.8).

В 2008 году была получена суперлюминесценция на кристалле ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при комнатной температуре [4]. В качестве образцов использовались кристаллы, изготовленные как в [25]. Отличие заключалось в том, что железо наносилось с двух сторон. Возбуждение производилось с помощью YAG:Er с длиной волны 2,94 мкм, работающего с в режиме активной модуляции добротности. Излучение фокусировалось на образец полоской шириной порядка 100 мкм и длиной около 10 мм, время импульса – 100 нс. Выходная энергия импульса ZnSe:Fe<sup>2+</sup> с максимумов в 4,6 мкм составила порядка 1 мДж при энергии импульса накачки 15 мДж. Также было показано, что поведение выходной энергии от энергии накачки имеет пороговый характер (порог порядка 2,4 мДж), что характерно для лазерной генерации.

В 2011 году максимальная выходная энергии была увеличена [26, 27]. В качестве образцов использовались поликристаллы ZnSe, легированные Fe. Металлическая пленка наносилась на поверхность кристалла и вводилась термодиффузией при температуре 1000°C в течение 17 суток. В качестве накачки использовался Er:Cr:YSGG лазер с длиной волны 2,8 мкм и частотой 6,7 Гц. Максимальная выходная энергия была 33 мДж при длине импульса 20 нс на полуширине.

В качестве основного образца использовался кристалл с наибольшей концентрацией железа в селениде цинка  $2 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Концентрационное тушение (274 нс для  $2 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> против 380 нс для  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> при комнатной температуре) не влияло на результат, так как время возбуждения было практически на порядок меньше.

Максимальное значение энергии составило 4,7 мДж на длине волны 4,3 мкм и 3,6 мДж на длине волны 4,37 мкм. Эффективность лазерной генерации, определяемая по наклону графика зависимости энергии генерации от энергии накачки, изменилась с 19 % на 16 % при увеличении температуры от 236 до 300 К.

С 2010 года ведутся разработки на кристаллах легированных во время роста [28]. В 2013 году этой группе удалось достичь максимальной выходной мощности 2,1 Дж при температуре 85 К с эффективностью по наклону 51 % [29]. При повышении температуры до 245 К выходная энергии упала до 1,3 Дж, а эффективность до 29 %. Максимальная энергия при комнатной температуре составила 42 мДж. Данный результаты был получен при возбуждении Er:YAG, работающим в режиме свободной генерации с максимальной энергией 8 Дж.

На тот момент выходная энергия лазеров на кристаллах ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при комнатной температуре ограничивалась энергией возбуждающего лазера. В частности Er:Cr:YSGG лазер в режиме модуляции добротности имел максимальную мощность 35 мДж. В [5] было предложено использовать в качестве накачки нецепной газоразрядный HF-лазер с длиной импульса порядка 150 нс с большой частотой следования (более 60 Гц) [30]. В качестве образцов использовались кристаллы ZnSe:Fe, с двусторонним легированием методом диффузии (те же, что и в [4, 25]). Концентрация на поверхности достигала ~  $10^{20}$ см<sup>-3</sup>.

Исследование характеристик лазера ZnSe:Fe<sup>2+</sup> проводилось в схеме с поперченной накачкой активной среды HF-лазером при комнатной температуре. Была зарегистрирована пичковая структура импульса ZnSe:Fe<sup>2+</sup>. Также было установлено что при уменьшении энергии накачки, глубина модуляции увеличивается, а количество пиков уменьшается. Была получена выходная энергия генерации 30,6 мДж, что почти на порядок превышает предыдущий рекорд – 3,6 мДж [26].

Затем в [31] была получена энергия 192 мДж при эффективностях по поглощению 23 % и 29 % по наклону. В качестве образцов использовались поликристаллы CVD-ZnSe:Fe, легированные высокотемпературной термодиффузией с поверхности. Железо наносилось тонкой пленкой на поверхность методом электронно-лучевого испарения. Затем пластины отжигались при температуре 1000°C в течение 7 суток.

В [32] авторы еще в 2 раза увеличили выходную энергию до 253 мДж при эффективностях по поглощению 28 % и 33 % по наклону. В качестве образов использовали схожие с используемыми в предыдущей работе [31], с варьируемым временем отжига от 2 до 15 суток. Было обнаружено, что увеличение выходной мощности генерации за счет увеличения мощности пятна ограничено развивающейся паразитной генерацией.



Рис. 1.9: Схематические изображения многослойного образца, изготовленного по технологии "внутреннего легирования" (a), и распределения концентрации  $Fe^{2+}$  в легированном слое толщиной h (б). [32]

Также авторы предложили использовать многослойные структуры. Поэтому, дополнительно были изготовлены образцы с внутреннем легированием по технологии, подробно описанной в [33]. На выходе получалась трехслойная структура с нулем содержанием железа на краях образца. Данный тип кристаллов позволял иметь высокое оптическое качество. Необходимая форма распределения железа в образце контролировалось последующим отжигом в газостатической камере высокого давления около 100 МПа (рис. 1.9). Контроль профиля распределение производился с помощью ИК спектрометра. В первых экспериментах была получена выходная энергия около 90 мДж.

В 2016 году авторы [6] предположили, что избавиться от паразитной генерации при увеличении пятна можно за счет увеличения длины активной среды при одновременном уменьшении концентрации Fe<sup>2+</sup>. Поэтому в качестве образов использовались монокристаллы, легированные во время роста [3]. Концентрация Fe<sup>2+</sup> была около  $(1, 5-2, 5) \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Данные факторы привели к тому, что максимальная выходная энергия генерации составила 1,2 Дж при эффективности ~ 25%. Данный результат на сегодняшний день является рекордом по полученной выходной мощности с кристалла ZnSe:Fe<sup>2+</sup>.

Но эффективность далека от максимальной. Поэтому авторы [34] предложили новый подход к созданию лазерных элементов на основе пластин ZnSe:Fe<sup>2+</sup> с нелегированными краями. Данный подход включал в себя преимущества горячего прессования и диффузионного легирования. За основу были взяты пластины поликристаллического CVD-ZnSe. Железо наносилось тонкой пленой толщиной 1 мкм с помощью электронно-лучевого испарения на одну из полированных сторон пластины, которая имела форму цилиндра с диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. Два таких элемента совмещались железными сторонами и подвергались горячему прессованию в вакууме при температуре 1000°C в течение 60 минут при приложении одноного давления 25 МПа. Железо входило в матрицу полупроводника, а элементы спекались. Затем образцы подвергались дополнительному отжигу при газостатическом давлении в течение 29 часов при температуре 1300 °C и 100 МПа. В результате на данных образцах была получена эффективность по наклону  $\sim 49\%$  и энергии честь больше 150 мДж.

Описанные выше результаты являются близким к теоретическому максиму-

му. Логичными дальнейшими путями развития зключаются в следующем

- рекордные показатели были достигнуты на поликристаллических материалах, которые исходно содержат большое количество рассеивающих свет центров, например, границы зерен;
- 2. рекордные показатели были получены с использованием в качестве накачки нецепной газоразрядный HF-лазер, размеры которого затрудняют практическое применение конечного прибора. Ввиду этого, необходимо искать другие способы возбуждения переходных металлов в матрице A2Б6. Наиболее предпочтительным вариантом является инжекционная накачка, которая позволит миниатюризировать размеры конченого прибора.

Об а пути развития требуют решения проблемы внутренних дефектов и контроля качества кристаллической структуры. В случае оптического возбуждения, контроль и управление качеством кристаллической структуры позволит оптимизировать оптические характеристики кристалла и, возможно, повлияет на радиационную стойкость. В втором случае, важность контроля примеснодефектного состава возрастает в разы, так как электронное возбуждение более требовательное кристаллической структуре, так как электроны могут рассеиваться практически на всех дефектах.

Поэтому особое внимание в данной работе будет уделено примесно-дефектному составу образцов. Было проведено множество исследовании, в которых были обнаружены дополнительные спектральные линии, которые описывались спекулятивным характером.

Чистый селенид цинка при комнатной температуре имеет в видимо спектре одну яркую полосу на длине воны 460-470 нм, которую ассоциируют со связанным экситоном или межзонной люминесценцией.

#### 2. Дефектная структура ZnSe и ZnS

Любая реальная кристаллическая структура не идеальна. Выделяют точечные и протяженные дефекты. Точечные дефекты (1D) характеризуются тем, что сосредоточены в одном узле, другими словами, локализованные на характерном расстоянии. Поряженные дефекты (2D и 3D) могут быть линейными (дислокации), плоскими (границы) и объемными (поры и трещины). Дефекты влияют на электрические, оптические и другие свойства твердых тел. В настоящее время технология роста кристаллов позволяет существенно снизить количество 2D и 3D дефектов. Однако точечные дефекты могут образовываться как в процессе роста, так и вследствие нагрева, деформации, облучения, легирования и других внешних воздействий.

В кристаллах образуются вакансии V – отсутствие атома в узле решетки, междоузлие I – позиция смещенного атома от своего места (рис. 1.10). Если вакансия изолированная, то ее называют дефектом по Шоттки. Если вакансия образует комплекс с междоузельным атомом – дефект по Френелю [35].



Рис. 1.10: (а) Собственные дефекты в кристаллической решетке. V – вакансия, I – междоузельный атом, V-I – пара Френкеля; (b) зонная структура кристалла с дефектами: I – валентная зона, II – зона проводимости,  $E_C$  и  $E_V$  – края разрешенных зон,  $E_g$  – запрещенная зона,  $E_1$  – разрешенный донорный уровень,  $E_3$  – разрешенный акцепторный уровнь,  $E_2$  – глубокий дефектный уровень. [36]

При легировании возникают несобственные дефекты – примесные центры. При определенных условиях могут образовываться комплексы дефектов, например дивакансия V<sub>2</sub> или дефект по Шоттки и атом леганда. Типов комплексов дефектов может большое множество. Как было отмечено ранее, они влияют на свойства полупроводника. В частности, появление дефектов в полупроводнике приводит к появлению разрешенных донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне. На сегодняшний день существую и создаются новые экспериментальные методики и теоретические методы расчетов для определения типов дефектов в кристаллической решетке. Благодаря этому можно управлять примесно-дефектным составом и, тем самым, варьировать свойства образцов.

Ввиду плотности создаваемых энергетических уровней возникает затруднение в интерпретации полученных результатов. В частности, свойства и дефектный состав ZnSe и ZnS может существенно отличаться при небольшом отклонении от технологии синтеза.

В работе [37] торы рассмотрели вакансии цинка ( $V_{Zn}$ ), междоузлие  $Zn_i$ , и ~ 25 пар по Френкелю  $V_{Zn} - Zn_i$  при различных смещениях решетки при помощи оптического детектирования магнитного резонанса в фотолюминесценции, а также ЭПР. В качестве образцов использовали монокристаллы, выращенные паротраспортом в кварцевой ампуле, а также отожженные в цинке. Эксперименты проводились при T = 4,2 K.

Было определено, что изолированная вакансия цинка приводит к двойному акцепторному уровню (2 - / -) на расстоянии выше валентной зоны  $E_V$  на 0, 66 эВ.

Изолированный междоузельный цинк находился в окружении 4 атомов Se. Анализ сверхтонкого взаимодействия с  $\operatorname{Zn}_{i}^{+}$  и двумя оболочками соседей позволяет предположить формирование второго донорного уровня (+/2+) ниже зоны проводимости  $E_{C}$  на 1,2 эВ. При этом из экспериментальной идентификация разделения одной известной пары Френкиля, было получена независимая оценка расположения ее ниже зоны проводимости  $E_{C}$  на 0,9 эВ, что, как считают авторы, в целом совпадает с предыдущим значением, и считается более точным. Также авторы идентифицировали 25 пар Френкеля в широком спектре 700 — 1100 нм в зависимости от энергии взаимодействия.

В [38] в качестве образцов использовали монокристаллы, выращенные газотранспортным методом. Затем образцы отожжены в жидком цинке в течение



Рис. 1.11: Спектр фотолюминесценции ZnSe до (a) и после (b, c) облучения электронами с энергией 2,5 МэВ. Спектры a и b были получены при возбуждении с длиной волны 458 нм с энергией 5 мВт; спектр c возбуждался с длиной волны 476 нм с энергией 5 мВт. [38]

70 часов при температуре 900°С и закалены до комнатной температуры. Следуя измерениям холла, образы получились низкоомные, n-типа с концентрацией некомпенсированных доноров около ~  $9 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. На основе данных оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР, подробно в [39, 40]) были проассоциированы линии люминесценции (рис. 1.11 с тремя различными парами Френкеля (цинк-вакансия – цинк-междоузлье) в облученном электронами ZnSe. Авторы предположили, что линия люминесценции с длиной волны 600 нм принадлежит излучению донорно-акцепторной паре – с мелкого донора на глубокую пару Френкеля (тоже донор). Две другие пары наблюдались в рекомбинациях экситонной или переноса заряда на длине волны 800 нм, в которой электрон ближайшего междоузлия рекомбинирует с дыркой на вакансии цинка.

$$V_{Zn}^- Zn_i^+ \to V_{Zn}^{--} Zn_i^+ + h\nu \tag{1.1}$$

В [41] исследовали образцы ZnSe:Cl, полученные методом эпитаксиального роста на ориентированных (100) положках GaAs. В качестве источников ис-

пользовались высокочистые Zn и Se ("шесть девяток") и ZnCl<sub>2</sub> ("пять девяток"). Поток ZnCl<sub>2</sub> контролировался температурой соответствующей ячейки, которая варьировалась от 150 до 250°C. Было установлено, что давление паров изменялось от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  Topp. Толщина пленки в большенстве случаев составляла 2 мкм.



Рис. 1.12: Спектры фотолюминесценции ZnSe и ZnSe:Cl при комнатной температуре (a). Спектр фотолюминесценции при 4,2 K образца ZnSe:Cl, легированного в ZnCl<sub>2</sub> при температуре ячейки T=150 °C. [41]

На рисунке 1.12 показаны спектры фотолюминесценции нелегированного и легированного хлором селенида цинка. Нелегированная пленка ZnSe имеет в спектре одну различимую полосу, близкую к краевой люминесценции на длине волны 461 нм. В диапазоне 500-700 нм излучение практически отсутствует, что связывается с отсутствием глубоких, например, самоактивирующихся центов.

ФЛ пленки ZnSe:Cl ( $T = 200^{\circ}$ C) интенсивность увеличивается в 1600 раз. Образец ZnSe:Cl ( $T = 200^{\circ}$ C) показывает увеличение широкой полосы с максимумом 580 нм, которая начинает доминировать над полосой 461 нм. Отмечается, что при увеличении концентрации Cl, интенсивность линии 461 нм увеличивается и достигает максимума при температуре ячейки  $T_{Cl} = 200^{\circ}$ C, а затем быстро спадает. Люминесценция широкой полосы также увеличивается при увеличении температуры.

Авторы предполагают, что излучение с длиной волны 461 нм связано с атомами Cl. Энергия 2,690 эВ, наблюдаемая при комнатной температуре, меньше запрещенной зоны (2,715 эВ [42]) на 25 мэВ, что соответствует энергии активации доноров. Поэтому, излучение с длиной волны 461 нм соответствует рекомбинации электрона, связанного на донорном уровне Cl, и дырки из валентной зоны. Происхождение люминесценции 500 – 700 нм авторы не определили, но предположили, что оно ассоциировано с комплексами, включающие в себя атомы хлора связанные с вакансиями.

На рисунке 1.12b показ спектр при температуре 4,2 К. Видно, что широкая линия не разрешается. Авторы детектируют линию 2,801 эВ, соответствующую свободному экситону. Линии  $I_x$  (2,795 эВ) и  $I_2$  (2,798 эВ) отнесены к излучению экситонов, связанных на нейтральных донорах (каких именно, не определяется). Также авторы допускают, что линии  $I_x$  и  $I_2$  имеют общую природу – донор, связанный с атомом Cl замещения. При этом сдвиг линии  $I_2$  обусловлен расщеплению валентной зоны, ввиду двумерного напряжения в пленке, вызнанного тепловыми эффектами, которые особо проявляются при низких температурах.

В [43] исследовались кристаллы ZnSe:Al. В качестве образцов использовались монокристаллы ZnSe n-типа с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^8 \,\Omega \cdot cm$ . Легирование проводилось в расплаве Al+Zn в течение 100 часов. Концентрация Al варьировалась от 0,1 до 80 ат.%. Процесс диффузии проходил в вакуумированной ампуле ( $p = 10^{-4}$  Topp). Авторы предполагают, что оставшийся кислород, скорее прореагирует с металлическим цинком, нежели будет диффундировать в объем кристалла.

На рисунке 1.13 показан спектр люминесценции в видимой области ZnSe:Al при разных концентрациях Al при температуре 10 К. Нелегированный ZnSe имеет слабую A-полосу с максимумом на длине волны 1,932 эВ (641,3 нм). Авторы предположили, что данная фотолюминесценция, ассоциированная с остаточным Cu. Основываясь на литературных данных, полоса A ассоциируется с комплексом Cu<sub>Zn</sub>Al<sub>Zn</sub>. При низких температурах (4,2 K) зеленая полоса с максимумом на длине волны 2,21 эВ (560 нм) приписывается образованию комплекса Cu<sub>Zn</sub>V<sub>Se</sub>Cu<sub>i</sub> [44]. Таким образом, излучательные переходы красной и зеленой люминесценции появляются вследствие рекомбинации свободного электрона из примесной области при концентрациях  $N_{Al} \geq 0, 3at.\%$  и дырки, локализован-



Рис. 1.13: Спектры фотолюминесценции ZnSe и ZnSe: Аl при температур<br/>е $T=10~{\rm K}.$  [43]

ной на ассоциированном акцепторном центре.

При концентрации  $C_{Al} = 5\%$  изменяется спектр люминесценции – появляется полоса C (рис. 1.13) с максимумом на длине волны 2,08 эВ (595,7 нм). Авторы предполагают, что люминесценция связана с излучательной рекомбинацией свободного электрона из примесной области, которая перекрывается с зоной проводимости при данном уровне легирования с дыркой, локализованной на  $V_{Zn}Al_{Zn}$ .

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уширению и перекрытию

полос фотолюминесценции и слиянию в одну неразрешающуюся полосу. В тоже время, С-полоса уменьшается, что связано с разной скоростью диффузии Al и Zn в ZnSe  $[D_{Al} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{c}; D_{Zn} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{c}]$ . При высоких концентрациях Al в легирующем расплаве, вакансии V<sub>Zn</sub> начинают замещаться атомами Al в центре V<sub>Zn</sub>Al<sub>Zn</sub>, что приводит к их диссоциации и увеличению концентрации дефектов типа Al<sub>Zn</sub>. Поэтому люминесценция в рассматриваемой части спектра представляется суперпозицией активированных полос при высоких плотностях Al.



Рис. 1.14: Влияние температуры на спектры фотолюминесценции кристалла ZnSe:(Zn + Al 0,1 at.%). На вставке показана температурная зависимость положения максимума и ширины на полувысоте красной полосы. [43]

Авторы установили, что на спектр люминесценции сильно влияет температура, при которой идет регистрация излучения. На рисунке 1.14 показаны спектры кристаллов ZnSe:(Zn + Al 0,1 at.%) при разных температурах в диапазоне от 10 до 300 К. Было установлено, что полоса с длиной волны 2,034 эВ (611 нм) и энергией активации акцептора E = 0,704 эВ, что ассоциируется с Cu<sub>Zn</sub>In<sub>Zn</sub>. При увеличении температуры выше 100 К размывается зеленая линия с длиной волны 2,245 – 2,249 эВ (560 нм), ассоциированная с Cu<sub>Zn</sub>V<sub>Se</sub>Cu<sub>i</sub>



Рис. 1.15: Спектр фотолюминесценции ZnSe (a) и ZnSe:Br (b) при 4,2 К. [45]

В [45] исследовались кристаллы ZnSe:Br выращенные сублимационным методом и легированные в атомсфере ZnBr<sub>2</sub> с разным парциальным давлением. Авторы предполагали, что данный метод позволит уменьшить количество вакансий Zn.

На рисунке 1.15 продемонстрирован спектр фотолюминесценции при 4,2 К нелегированного и легированного Вг кристалла ZnSe. В нелегированном образце доминирует полоса  $I_1^d$  на длине волны 2,783 эВ, ассоциированная с экситоном, связанным на глубоком нейтральном акцепторе, а также LO-фотонные повторения, связанные с вакансиями цинка. При этом не детектируется полос, связанных на примесях, что соответствует чистоте кристалла.

В легированных кристаллах ZnSe:Br доминирует полоса около 2,0 эВ (621 нм). Также детектируются линии I<sub>2</sub> на длине волны 2,789 эВ (экситон, связанный на глубоком нейтральном доноре), I<sup>d</sup> на длине волны 2,783 эВ и донорноакцепторная пара (ДАП) на длине волны 2,69 эВ, которые уменьшаются с увеличением концентрации допанта. Авторы предполагают, что данный результат свидетельствует, что в кристалле содержится большое количество компенсированных центров, таких как  $V_{Zn} - Br_{Se}$ , являющийся глубоким донором, в сравнении с  $Br_{Se}$  – одиночный донор.



Рис. 1.16: Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe:Ni (a) при разных энергия возбуждения (1) – 3,74, (2) – 3,1, (3) – 2,69, (4) – 2,25 эВ и (b) при разных температурах (1) – 77 и (2) – 300 К. [46]

Кристаллы седенида цинка, легированные никелем исследовались в [46]. В качестве образцов использовались монокристаллы ZnSe, которые легировались методом термодиффузии. Используя данные фотопроводимости и фотолюминесценции (рис. 1.16, авторы утверждают, что полосы A, B, C, D, E являются внутицетровыми переходами Ni<sup>2+</sup>, добавляя, что положения полос совпадает с полосами оптического поглощения [47]. Кроме того, при изменении температуры интенсивность полос изменяется, а положение остается прежним. Полоса EX (2,77 эВ) – экситон, связанный на нейтральной вакансии цинка. Излучение с энергией кванта 2,53 эВ (О-полоса) связывалась в [48] с нейтральными центрами кислорода (O<sub>Se</sub>). Подтверждает данную интерпретацию тот факт, что при изменении температуры полосы EX и O смещаются на характерную величену температурного изменения ширины запрещенной зоны ZnSe (около 140 эВ).

В работе [49] образцы ZnSe:Со были синтезированы из поликристаллического CVD-ZnSe, легированного методом термодиффузии при температуре 950-1000 °C в течение 24 или 48 часов. В видимой части спектра была детектирована полоса с энергией кванта 2,361 эВ (526 нм) с помощью методик катодолюминесценции и фотолюминесценции при температуре 4,2 К. Авторы предполагают, что линия относится к внутрицентровому переходу  $\Gamma_a \rightarrow {}^4A_2$  иона Co<sup>2+</sup>.

В работе [50] изучаются кристаллы ZnSe(S:Bi(Bi+Al). Исходные кристаллы легировались в расплаве Bi или в расплаве Bi с добавлением Al. С помощью катодолюминесценции было установлено, что в образах, легированных Bi+Al, в приповерхностной области доминирует полоса 610 нм. В области объема кристалла детектируются линии с длинами волн 461, 560 и 625 нм. Авторы связывают линию с длиной волны 560 нм с нейтральной парой  $(V_{Zn}D_{Zn})$ . В случае если Al выступает в роли донора, то формируется центр  $(V_{Zn}^{--}Al_{Zn}^{+})$ . При этом образцы, легированные только Bi имею полосу 625 нм (1,98 эB). Поэтому авторы предполагают, что полоса 610 нм (2,032 эB) является суперпозицией 560 и 625 нм.

В работе [51] также изучались кристаллы, легированные Ві и Al. Спектр нелегированного ZnSe содержит линию экситон-примесного комплекса (ЭПК),



Рис. 1.17: Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe, снятые при 6 К (E = 40 кэB, j = 0,05 A/см<sup>2</sup>). а – образец, отожженный в расплаве Bi, спектр снят без задержки регистрации, b – образец, отожженный в расплаве Bi с добавкой  $10^{-2}$  ат.% Al, с – образец, отожженный в расплаве Bi с добавкой  $10^{-1}$  ат.% Al. Спектры b и с сняты при задержке регистрации  $t_0 = 5$  мкс (штриховая линия – положение желтозеленой полосы задержки ее регистрации на  $t_0 = 10$  мкс. [51]

а также полосы с длиной волны 480 нм (2,58 эВ) и "Си-зеленую" полосу с длиной волны 519 нм (2,39 эВ). При отжиге в расплаве Ві допант не проникает в общем

кристалла, но при этом происходит очистка объема образца.

Авторы наблюдали линии с длинной волны 443,2, 460 и 630 нм при слабом легировании и предположили, что в данной области увеличивается концентрация центров  $Al_{Zn}$  [52],  $Al_{Zn} - V_{Zn}$  и  $Li_{Zn} - Al_{Zn}$ , ответственных за люминесценцию этих полос. При увеличении концентрации Al, увеличивается число электронов в зоне проводимости и падает сопротивление. При высоких концентрациях мелкие доноры  $Al_{Zn}$  ионизируются, и излучение 2,78 эВ пропадает ввиду экранировки. Кроме того, при увеличении концентрации Al растет концентрации  $Al_i$  и  $Al_{Se}$ , ответственные за ДАП, образующие желто-зеленую линию люминесценции. Также рекомбинация электрона, связанного на доноре  $Al_i$  и свободной дырки излучает с энергией кванта 2,65 эВ.



Рис. 1.18: (a) спектр фотолюминесценции ZnSe (as-grown — нелегированный), ZnSe:Ga (легированный Ga), ZnSe:Ga:Zn (легированный Ga в присутствии Zn); (b) спектр близкой к краю люминесценции кристаллов ZnSe:Ga:Zn и ZnSe:In:Zn, легированные Ga и In в присутствии Zn, и (c) ZnSe:Na:Zn и ZnSe:Li:Zn, легированные Ga и In в присутствии Zn при различных температурах диффузии. Спектры получены при 90 К. [53]

В [53] исследовали монокристаллы, легированные разными примесями, такими как Ga, Zn-Ga, Zn-In, Zn-Al, Zn-Cu, Zn-Li, Zn-NaCl и Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>. С помощью радиоактивационного анализа было определено, что исходный материал содержит Cu – 1,35 ppm и Cr – 1,75 ppm. А также на порядок меньше Ag, Co и Au, Sb — еще на 3 порядка меньше. Все образцы легировались 4 часа при разных температурах.

На рисунке 1.18 показаны спектры фотолюминесценции при возбуждении пире запрещенной зоны. На 1.18а показанные нелегированный ZnSe, легированный Ga и Zn-Ga при 700 °C. Структура спектра типична. При легировании Zn-Ga значительно усиливается межзонная полоса, поэтому авторы предположили, что она относится к связанному экситону на нейтральном доноре.

На рисунке 1.18b показаны спектры Zn-Ga- и Zn-In-ZnSe, легированные при разных температурах. Авторы расшифровали пики A, B, C, D. A и B относятся к переходу из свободного в связанное состояние. Пик A ассоциирован с Na, пик B ассоциирован с Li [54] или неизвестной примесью или дефектом. Пик C наиболее интенсивен при легировании Na, пик C наиболее интенсивен при легировании Li, поэтому авторы предположили ассоциированность люминесценции с ионами Na и Li.

Рисунок 1.18с авторы приводят но не объясняют. Видно с струкутра п показаны спектры образцов, легированных Li, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl при разной температуре. Видно, что структура спектра изменяется в зависимости от температуры. При этом полосы Zn-NaCl (1000 °C) и Zn-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (600 °C) максимум в одной длине волны около 450 нм.

Ранее уже упоминалось, что в нелегированных и легированных ZnSe может присутствовать остаточная Cu и линии, ассоциированные с медью, регистрировались в спектрах люминесценции.

Действительно, в многих работах предполагается, что легирование медью приводит к повелению дополнительных линий в видимой области спектра. В [55]в качестве материала использовали высокочистый ZnSe, выращенный из газовой фазы, а затем легированный Cu. На рисунке fig:stringfellow1968photoelectronic показан типичный спектр образцов ZnSe:Cu. Линию люминесценции с энергией кванта 2,34 эВ называют Cu-зеленая (Cu-G), линию 1,97 эВ – Cu-красная (Cu-R). В частности, авторы предположили, люминесценция Cu-G ассоциирована с рекомбинацией электрона из зоны проводимости и дыркой, захваченной


Рис. 1.19: Типичный спектр люминесценции кристаллов ZnSe:Cu при 77 K, демонстрирующий красную (1,97 эВ / 631 нм) и зеленую (2,34 эВ / 531 нм) полосы. [55]

центром  $Cu_{Zn^{\times}}$ , располагающийся на 0,35 эВ выше валентной зоны.

В [56] также изучались кристаллы ZnSe:Cu. На основе полученных данных с помощью ОДМР, авторы предположили, что Cu-R полоса ассоциирована с Cu<sub>Zn</sub>, Cu<sup>+</sup>–донор и V<sub>Zn</sub>–донор; Cu-G ассоциирована с комплексом Cu—X меди с некоторым примесно-дефектным центром X. Также авторы предложили: что фотолюминесцентные полосы Cu-R и Cu-G имеют ДАП-природу.

В [57]исследовалась дефектная структура поликристаллического ZnSe. Образцы облучали быстрыми электронами с энергией 6 МэВ при температуре 300 К. В спектре фотолюминесценции появлялась полоса с максимумом на длине волны 544 нм, которая усиливалась при увеличении дозы или отжиге в жидком Zn, а также пропадала при отжиге в парах Se. Авторы сделали вывод, что данная полоса связана с дефектами в подрешетке Se.

В более ранней работе в [58] монокристаллы ZnSe подвергали бомбардировке электронами с энергией 240 кэВ. При 85 К наблюдалась широкая полоса от 500 до 620 нм, которая разрешается на полосы с максимами на длинах волн 546 и 585 нм. В некоторых кристаллах наблюдалась только полоса максимумом на длине волны 546 нм. По всей видимости, данные линии соответствуют собственным дефектам ZnSe. В пользу данного утверждения добавляется факт того, что при температуре выше 140 К данные линии пропадают, что, скорее всего, связано с отжигом дефектов.

В работе [59] исследовался ZnSe:Na. Широкая зеленая линия вновь наблюдалась. Авторы предположили, что широкая зеленая полоса с центром около 540 нм связана с переходами, включающими донорные щелочные междоузлия или комплексы, и акцепторами, ответственными линянию: близкую к межзонной люминесценции.

Схожее объяснение было дано для кристаллов ZnSe:Li в [60], в котором авторы наблюдали зеленую полосу 0, 66 эВ надо потолком валентной зоны.



Рис. 1.20: (a) Спектры фотолюминесценции неотожженных (1) и отожженных в расплаве соли LiCl (2,3) кристаллов n-ZnSe. T = 82 K. Время отжига: 2 – 6 ч, 3 – 100 ч. (b) Температурная эволюция спектров ФЛ кристаллов n-ZnSe, отожженных в соли LiCl в течение 6 ч. T, K: 1 – 84, 2 – 133, 3 – 185, 4 – 264, 5 – 350. [61]

В работе [61] исследовались монокристаллы n-ZnSe которые отжигались в расплаве LiCl. На рисунке 1.20а показан спектр неотожженых (1), отожженных в расплаве соли LiCl (2, 3) кристаллов ZnSe. Время отжига: (2) – 6 ч, (3) – 100 ч. Спектр записан при 82 К. Авторы ассоциируют полосу А при низких температурах с излучением экситонов. При температурах выше 200 К мелкие доноры переходят в ионизированное состояние и ответственным за полосу становится экситон-примесный комплекс, что, в результате, приводит к асимметрии полосы (рис. 1.20b). Полоса В также изменяется в зависимости от температуры: при низких температурах – ассоциируется с акцепторами типа ( $V_{Zn}D$ ); при высоких – центр распадался на простые более глубокие акцепторы  $V_{Zn}$  и мелкие доноры. Подтверждением является гашение данной полосы после отжиге в Zn.

Полоса *C* имеет максимум с длиной волны 540 нм и ассоциируется авторами с присутствием Cu. Уменьшение интенсивности после термообработки в LiCl объясняется выведением меди из объема кристалла.

Полосу D с максимумом на длине волны 600 нм авторы связывают с комплексом ( $V_{Zn}VSe$ ). При отжиге в LiCl полоса D пропадает (рис. 1.20а, что связывается с замещением вакансий атомами  $Li_{Zn}$  и  $Cl_{Se}$ .

Полоса Е имеет сложную структуру, которая обусловлена перелокализацией неравновесной дырки с мелкого акцептора на более глубокий центр ожепроцессом с участием носителей, локализованных на этих центрах.



Рис. 1.21: (а) Спектр фотолюминесценции нанокристаллов ZnSe:Mn<sup>2+</sup> (концентрации указаны на рисунке). Спектры записаны при температуре 300 К и при возбуждении 330 нм. (b) Температурная эволюция спектров ФЛ образца ZnSe: 0,7 % Mn<sup>2+</sup> при возбуждение 330 нм. [62]

Также было много работ посвященных ZnSe:Mn. В частности в [62] исследовались к нанокристалы ( $r \sim 3 - 4$  нм) ZnSe:Mn, полученные методом химического синтеза. На рисунке 1.21 показаны спектры в зависимости от концентрации (а) и спектры, снятые при разных температурах (b). Пик с длиной волны 560 нм относится к внутрицентровому переходу  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$  иона Mn<sup>2+</sup>. Положение пика в нанокрсталлах сходно с легированным объемным ZnSe:Mn [63] и ZnS:Mn [64]. На рисунке 1.21b наблюдается температурное тушение люминесценции, при этом полоса внутрицентрового перехода не смещается. Другие часто присутствующие полосы в объемном ZnSe не видны в спектре. Скорее всего это связано с методикой роста, которая не производит большого количества дефектов.

В [65] было высказано предположение, что Cu–R-полоса излучения ZnSe:Cu (642 нм, 300K) вообще не определяется присутствием меди и не отличается от самоактивированной люминесценции ZnSe, поскольку она часто доминирует в номинально чистых кристаллах и сохраняется при глубокой очистке от меди.

В [66] предположили: что медь может создавать изолированные центры в узлах  $\operatorname{Cu}_{Zn}^{\times(/)}$  и междоузльях  $\operatorname{Cu}_{i}^{\times(\bullet)}$ . При этом комплексы с их участием ответственны на зеленое и красное свечение в ZnSe:Cu. Хотя в отличие от остальных авторов, в [66] красной полосой называю свечение с длиной волны около 500 нм, а зеленое – 420 нм.

В [67] были выращены кристаллы 1) CVD-ZnSe, легированные во время роста Cu и O, 2) такой же, но с избытком Se, и 3) такой же, но без меди. Авторы установили, что все ранее ассоциированные с медью центры в видимом диапазоне, на самом деле определяются тройными комплексами, в состав которых входит кислород и A-центр, возникающий за счет кулоновского взаимодействия.

В работе [48] изучались кристаллы ZnSe, выращенные методом МЛЭ, и легированные кислородом методом ионной имплантации. Авторы обнаружили, что образуется 2 новых полосы 495 и 560 нм, которые были проассоциированы с изолированными ( $O_{Se}$ ) и бинарными ( $O_{Se} - O_{Se}$  центрами кислорода, соответственно. Для подтверждения своей интерпретации, авторы отожгли кристаллы в нейтральной атмосфере при температуре 600 К в течение 0,5 часов. При этом произошло полное гашение линии 495 нм и усиление 560 нм, что связывалось с образованием бинарных центров, которые являются более энергетически выгодными.

Во многих работах исследовались кристалл ZnSe:Fe. В [68] исследовалось 3 типа образцов:

- кристаллы ZnSe отжигали в расплаве Zn+Fe в течение 100 часов при температуре 950°C. Концентрация железа в расплаве составляла 5, 10, 20 ат.%.
- кристаллы ZnSe отжигались в расплаве Bi+Fe в течение 100 часов при температуре 950°C. Концентрация железа варьировалась от 0,1 до 0,9 ат.%.
- кристаллы ZnSe варьировались во время роста при температуре 780°C. Концентрация железа варьировалась от 0,008 до 0,3 ат.%.

На рисунке 1.22 показаны спектры ФЛ в видимой области. Авторы ассоциируют линию 447, 4 нм с экситоном. Предполагается, что линии 541, 582 и 608 нм ассоциированы с ионами Fe, и определяются сопутствующими линиями и собственными дефектами в ZnSe, при этом не уточняется какими именно. Отмечается, что железо и хром подавляют люминесценцию в видимой области. В ранних работах [69, 70] предполагалось, что тушение происходит не только за счет передачи энергии в область ИК излучения, но и из-за захвата носителей глубокими ловушками.

Интенсивность полосы с длиной волны 2100 нм уменьшалась с увеличением железа, практически отсутствовала в образцах ZnSe и при этом присутствовала в ZnSe:Cr. Авторы предположили, что полоса определяется неконтролируемой примесью в кристалле.

Основываясь на том, что железо замещает цинк изоэлектронно, линия с максимумом на длине волны 980 нм была проассоциирована с ионами Fe<sup>2+</sup>.

Также наблюдалась полоса с длиной волны 1450 нм. При увеличении концентрации железа, полома расщепляется на 2 полосы: 1320 и 1450 нм. Авторы ассоциируют люминесценцию на данных динах волн с переходом  ${}^{3}T_{1}/rightarrow {}^{5}T_{2}$ .



Рис. 1.22: (a) Спектр фотолюминесценции нанокристаллов ZnSe:Mn<sup>2+</sup> (концентрации указаны на рисунке). Спектры записаны при температуре 300 К и при возбуждении 330 нм. (b) Температурная эволюция спектров ФЛ образца ZnSe: 0,7 % Mn<sup>2+</sup>. Возбуждение 330 нм. Логарифмический масштаб. [68]

При комнатной температуре (300 K) в спектрах ФЛ образцов ZnSe:Fe наблюдается слабая полоса с длиной волны 820 нм. Эта полоса также наблюдалась в работе [71].

При возбуждении образцов с энергией, близкой к краю поглощения ( $E_g = 2, 7$  эВ), происходит образование электронно-дырочных пар с дальнейшим захватом дырок акцепторами Fe<sup>2+</sup>, заполненные уровни которых расположены на 1,1 эВ выше валентной зоны. Эта полоса ФЛ появляется в результате излучальных переходов электронов с мелких уровней на уровни Fe<sup>2+</sup>( $Fe^{3+} \rightarrow e_D \rightarrow$ Fe<sup>2+</sup>( ${}^5E$ ))

Данный обзор показывает множество интерпретации полученных результа-

тов различными методами. Из этого обзора можно сделать вывод, что до сих пор нет устоявшейся точки зрения на природу длинноволновой люминесценции видимого диапазона и ее ассоциации с примесно-дефектными центрами в кристаллах сульфида и селенида цинка.

Часть данной работы посвящена исследованию объемных характеристик ZnSe и ZnS, полученных с помощью ранее неиспользовавшегося метода двухфотонной конфокальной микроскопии, позволяющей изучать пространственное распределение примесно-дефектных центров.

# Глава II

# Исследуемые образцы

Объектами данного исследования являются халькогениды цинка – бинарные соединения на основе элементов 16 группы периодической таблицы, в частности, селена и серы, а также металалла – цинка. Селенид и сульфид цинка – широкозонные проводники типа А2Б6, имеющие струкутру сфалерита (цинковой обманки) или вюрцита.

Термодинамически устойчивой структурой ZnSe является цинковая обманка. Структура вюрцита при стехиометрическом равновесии может существовать при температуре выше 1500°C [72]. При этом температура плавление ZnSe около 1520°C в зависимости от приложенного давления [72–74]. Температура плавления ZnS около 1830°C [73]. Структура сфалерита относится к гексаэдрическому кристаллографическому классу кубической системы. Каждый атом Zn (Se) окружен четырьмя Se (Zn), расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Разработано большое количество методов выращивания кристаллов. В настоящей работе исследуется примесно-дефектный состав, электрофизические и оптические свойства как моно-, так и поликристаллов ZnSe(S) сильнолегированных переходными 3d металлами – Fe и Cr. Ионы леганда замещают атомы цинка и имеют степень окисления 2+.

#### 1. Экспериментральные образцы – класс 1

Одним из основных материалов для исследований были монокристаллы ZnSe, выращенные в ФИАН (г. Москва). Для роста исходного нелегированного монокристаллического ZnSe (моно-ZnSe) использовался порошок ZnSe, очищенный от летучих примесей путем нагревания до 1100°C [75,76]. Затем получившийся поликристалл дробился и закладывался в ампулу на кварцевую сетку. Ниже нее закалывалась высокочистая подложка монокристаллического ZnSe (111) в качестве подложки. Ампула заполнялась гелием для физического транспорта



Рис. 2.1: Кристаллическая структура ZnSe.

и водородом (или аргон-водородой смесью) для химического транспорта. Давление газовой смеси было около 1 атм при рабочей температуре 1800 – 1200°C. После завершения процесса роста печь охлаждалась не быстрее чем 50°C/ч.

Легирование моно-ZnSe проводилось метод диффузии примеси из металлического порошкообразного железа в атмосфере инертных газов (гелия и аргона) и водорода. Для предотвращения возгонки монокристалла, в порошок железа добавлялся порошок ZnSe. Отжиг проводился в кварцевых ампулах в температурном диапазоне от 820 до 1020°C. Время легирования могло варьироваться от 30 до 200 ч. При этом максимальная концентрация примеси железа, рассчитанная по поглощению образца в ИК-диапазоне составила  $2 \times 10^{18}$  ат./см<sup>-3</sup>. Коэффициент диффузии железа был определен в [77] и равнялся  $3 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Как исходные, так и легированные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины размерами примерно  $10 \times 5 \times 2$  мм. Легирование железом велось с грани  $10 \times 5$  мм обычно с двух сторон. Поверхность, с которой велось легирование полировались механически с оптической точностью.

#### 2. Экспериментральные образцы – класс 2

Второй класс образцов синтезировался в НИИ "Материаловедения" (г. Зеленоград). Монокристаллы были выращены методом Бриджамна при со-легировании вовремя роста Теллуром (Бр-ZnSe). Легирование железом проводилось методом высокотемпературной диффузии с поверхности при температуре 950°С. Была подготовлена концентрационная серия с содержанием железа на поверхности от 14 до 0,01 масс. %. Методика создания серии следующая: на пластину Бр-ZnSe наносился слой железа. Далее проводилась высокотемпературная диффузия в атмосфере аргона. Затем пластина Бр-ZnSe:Fe разрезалась на 9 частей. Особенности методики легирования позволили достигнуть очень высокого содержания железа в Бр-ZnSe. Так, концентрация на поверхности первого образа была 14 масс. %. Следующий образец подвергался механической полировке до концентрации 10 масс. %. Концентрация Fe в диффузионных структурах ZnSe:Fe определялась рентгенофлуоресцентным методом. Предел обнаружения примесей составлял 0,01 масс. %. Необходимо отметить, что с помощью рентгенофлуоресцентного метода определяется полное содержание каждого элемента независимо от формы его нахождения в матрице.

После серии экспериментов по исследованию катодолюминесценции этих образцов и их примесно-дефектного состава, они были отожжены в атмосфере Zn – Бр-ZnSe:Fe|Zn. Были повторно определены концентрации железа с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (таб. 1). Оказалось, что концентрации железа в этих материалах после отжига в цинке несколько упали. Затем эксперименты по исследованию катодолюминесценции и примесно-дефектного состава были повторены.

Образцы этого класса, как и в случае моно-ZnSe представляли собой плоскопараллельные пластины несколько меньших размеров 5×5×2 мм. Легирование велось со стороны поверхности размерами 5×5 мм. Эта поверхность полировалась механически.

Концентрация железа, масс.%			
До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
14	10,5	1	$0,\!45$
10	8,5	$0,\!5$	$0,\!15$
5	5,1	$0,\!1$	0,06
3,5	3,4	$0,\!5$	0,03
3	2,8	0,01	-
1,5	0,9		

Таблица 1: Влияние отжига Бр-ZnSe:Fe в атмосфере Zn на концентрацию Fe.

### 3. Экспериментральные образцы – класс 3

Третий тип образцов был синтезирован методом химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) в ИХВВ РАН (г. Н.Новгород). Высокочистый исходный поликристаллический материал был выращен по реакции  $H_2Se_{(\Gamma)} + Zn_{(TB)} \rightarrow ZnSe_{(TB)} + H_{2(\Gamma)}$  в потоке аргона при температуре 750°С. Далее из були вырезались образцы размером  $10 \times 10 \times 5$  мм – CVD-ZnSe. Легирование железом и хромом проводилось методом высокотемпературной диффузии из пленки, напыленной на поверхности кристалла. Также в лаборатории Е.М. Гаврищука был разработан метод легирования при высоком изостатическом давлении (HIP - high isostatic pressure). Данный метод позволяет использовать более высокие температуры отжига < 1100°C, чем при обычной высокотемпературной диффузии с поверхности в кварцевой ампуле, так как предотвращает травление кристалла ZnSe. Таким образом, нами исследовались нелегированные отожженные HIP – CVD-ZnSe-HIP и легированные железом отожженные HIP – CVD-ZnSe:Fe-HIP. Кроме того, было реализовано двухстороннее легирование (CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP): пленки железа напылялись с двух сторон ZnSe-CVD и вжигалось при HIP.

Еще одним типом образцов данного класса были, так называемые, образцы

с внутреннем легированием. Это трехслойные образцы ZnSe:Fe:ZnSe, с большой концентрацией легирующего компонента между пластин. Процесс изготовления был следующий: на пластинку CVD-ZnSe наносился слой легатуры, толщиной 1 мкм. Далее, с помощью подачи селеноводород в токе аргона, наращивался слой ZnSe. Затем образец отжигался при HIP от 40 до 70 часов. Подробно методика описана в [78].

Следующий тип образцов, полученных из CVD-ZnSe – это также образцы с внутренним легированием, но полученные методом горячего прессования (HP – hot pressed). На 2 пластины CVD-ZnSe наносился слой допанта. Затем пластины соединялись сторонами с нанесенным легандом, помещались в пресс-форму и нагревались до 1000°C в течение 60 мин с изотропным давлением 25 МПа. После образцы подвергались HIP обработке. Подробно методика изложена в [34]. В дальнейшем, будем обозначать данный тип образцов CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP. По этой методике также были изготовлены образцы из сульфида цинка – ZnS:Fe:ZnS.

В этой группе кристаллов были образцы разнообразной формы и имеющие вид плоско-параллельных пластин (10×10×3 мм), и имеющие вид шайб диаметрами 22 мм и толщиной 5 мм. Поверхности с которых шло легирование обычно полировались механически с оптической точностью.

# Глава III

## Экспериментальные методики

## 1. Двухфотонная конфокальная микроскопия

Исследование объемных характеристик полупроводниковых материалов представляют значительный интерес как для фундаментальных исследований, так и для практических применений. Наибольшее распространение получил метод фотолюминесценции (ФЛ). Суть этого метода заключается в том, что полупроводниковый материал обучается светом, в большинстве случаев, с энергией фотона больше ширины запрещенной зоны материала. Фотон с энергией шире ширины запрещенной зоны поглощается в приповерхностной области, и электроны переходят в возбужденное состояние – из валентной зоны в зону проводимости. Затем электрон релаксирует обратно либо путем прямой рекомбинации зона-зона, либо через систему примесных уровней. При этом может испускаться люминесцентный фотон, который регистрируется приемной системой. При использовании данного метода информация регистрируется только от небольшой области приповерхностного слоя. Однако, часто полученные данные экстраполируются на весь объем, что, вообще говоря, не совсем верно. В особенности, если изучаются структуры (например, легированные с помощью диффузии), которые имеют заведомо неравномерное распределение. Также возникают существенные затруднения при исследовании крупномасштабных внутренних дефектов, таких как границы зерен в поликристалле. Обычно, характеристики этих областей сильно отличаются от остального объема кристалла, и их изучение порождают самостоятельный научный интерес. Таким образом, разработка методов мониторинга объемных характеристик образцов с высоким пространственным разрешением является комплексной фундаментальной и прикладной задачей физических и инженерных наук.

Ранее были опубликованы работы [80–82], в которых обсуждались возможности объемного (3D) контроля ФЛ с помощью лазерного излучения в полу-



Рис. 3.1: Схема установки конфокального микроскопа. [79]

проводниковых широкозонных материалах (А2Б6). Микроскопия при двухфотонном возбуждении неравновесных носителей заряда позволяет решить описанные выше недостатки широко используемых методик исследования полупроводников методами фотолюминесценции при поверхностном возбуждении неравновесных носителей. В лаборатории Кристаллических лазеров среднего ИК-диапазона отдела Инфракрасной техники Института Общей Физики им. А.М. Прохорова Российской Академии Наук был разработан вариант методики двухфотонной микроскопии, реализованная на коммерчески доступном конфокальном микроскопе Carl Zeiss 710 NLO). Суть метода заключается в регистрации люминесценции от неравновесных носителей, возбуждаемых с помощью двухфотонного поглощения лазерного излучения в объеме образца (рис. 3.1). Накачка осуществлялась Титан-Сапфировым лазером, перестраиваемым в диапазоне 0, 71–1, 05 мкм. Чаще всего, в эксперименте использовалась длина волны 800 нм. Максимальная мощность в пике – 210 кВт; время импульса – 80 фс; частота – 80 МГц. Возбуждаемый объем составлял несколько кубических микрон. Оптическая схема реализована таким образом, что люминесцентное излучение регистрировалось из данного объема с помощью 32 детекторов (ФЭУ). Особенностью конфокального микроскопа способность производить сканирование в плоскости и перестройку по глубине на расстояние до как минимум 2 мм от поверхности кристалла. Таким образом, получаются плоские и объемные карты распределения интенсивности люминесценции. Согласно [83], возможности аппаратуры и программного обеспечения позволяют получить спектральные характеристики люминесценции в любой области карты с пространственным разрешением около 1 мкм. Спектр регистрируется в диапазоне 425 - 725 нм со спектральным разрешением до 3 нм. Возможности используемой техники позволяют производить съемку объемной карты за несколько минут. Все эксперименты проводятся при комнатной температуре. Характеристики используемой техники хорошо подходят для исследования кристаллов ZnSe ширина запрещенной зоны которого при комнатной температуре составляет 2,7 эВ.



Рис. 3.2: Типы экспериметнов двухфотонной конфокальной микроскопии.

Во время экспериментов необходимо учитывать ослабление зондирующего света и интенсивности люминесценции за счет поглощения образцом. При исследовании ZnSe в используемом для регистрации диапазоне спектра от 0,4 до 0,725 мкм коэффициент поглощения света может меняться от тысяч обратных сантиметров до долей сантиметра. С учетом сильного легирования железом его величина может еще к тому же сильно варьироваться в разных частях кристалла. Точно учесть эти эффекты используя измерения коэффициента пропускания исследуемых кристаллов достаточно сложно. Поэтому в наших экспериментах применялись две схемы (рис. 3.2), позволяющие в существенной степени снять проблемы связанные с поглощением света исследуемым кристаллом. Это, так называемые:

- Колодец плоские карты были параллельны плоскости с которой велось легирование так что на карте концентрация легирующей примеси была постоянной. При этом поглощение света образцом было разным для каждой плоской карты.
- Поперечное сечение плоские карты были параллельны специально подготовленному сколу, так что по карте менялось распределение легирующей примеси, но было постоянным поглощение света образцом.

Сколы кристаллов для исследования со стороны поперечного сечения образцов изготавливались методом скарйбирования поверхности пластины и раскалыванием. Качество поверхности скола контролировалось сканирующей электронной микроскопией в режиме вторичных электронов. В большинстве случаев сколь являлся фрагментарно плоской поверхностью с отдельными террасами.

#### 2. Низкотемпературная микрофотолюминесценция

В дополнение к вышеописанной методике проводились измерения низкотемпературной микрофотолюминесценции (МФЛ) в Физическом Институте им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук. Образцы помещались в гелиевый криостат, и накачивались с помощью постоянного полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм (то есть с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны). Диаметр пучка составлял около 3 мм. Плотность возбуждения – 0,2 Вт/см<sup>-2</sup>. Область люминесценции увеличивалась примерно в два раза и фокусировалось на щели спектрометра с дифракционной решеткой (линейная дисперсия 1,6 нм/мм). В качестве детектора использовалась охлаждаемая жидким азотом ПЗС матрица (Princeton Instruments SP2500), работающая в спектральном диапазоне от 400 до 1100 нм. Выравнивание увеличенного изображения образца с плоскостью детектора ПЗС позволило получить спектральнопространственные карты сигнала ФЛс вертикальной осью, соответствующей пространственной координате вдоль поверхности образца, и горизонтальной осью, соответствующей длине волны люминесценции. Спектральное разрешение лучше, чем 0,04 нм, достигалось при ширине щели 20 мкм и размере пикселя 20 мкм. Пространственное разрешение было около 10 мкм. Подробно данная методика описана в [84].

Низкотемпературные измерения МФЛ позволяют более точно, за счет сужения линий люминесценции при понижении температуры, разделять связанные с различными дефектами каналы рекомбинации. Однако, в случае измерений МФЛ с источником возбуждения с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны, сигнал регистрируется из узкой приповерхностной области. Следовательно, не удается исключить влияние поверхностных состояний и возможного загрязнения поверхности. Эта проблема в какой-то степени решается с помощью измерений ДФВ ФЛ. Таким образом, используемые методы дополняют друг друга.

#### 3. Катодолюминесценция

Измерения катодолюминесценции (КЛ) проводились на Физическом Факультете МГУ им. М. В. Ломоносова. До начала данной работы имеющаяся установка использовалась для стандартных измерений спектров катодолюминесценции в диапазоне меньше 1,2 мкм. Для решения задачи исследования возможности создания инверсной населенности в ее оптическую часть были внесены необходимые для регистрации спектров люминесценции в ИК-диапазоне изменения. В настоящее время установка позволяет исследовать катодолюминесценцию в диапазоне 0, 4 – 15 мкм. Возбуждение кристаллов осуществлялось горячими электронами с энергией 36 кВ. Ток пучка электронов в импульсе варьировался от 0,01 до 0,2 А. Диаметр пучка – от 1,5 до 10 мм. Время импульса варьировалось от 250 до 800 нс при частоте 400 Гц.

Возбуждение кристаллов осуществлялось горячими электронами с энерги-



Рис. 3.3: Схема установки измерения катодолюминесценции

ей 36 кВ. Ток пучка электронов в импульсе варьировался от 0,01 до 0,2 А. Диаметр пучка – от 1,5 до 10 мм. Время импульса варьировалось от 250 до 800 нс при частоте 400 Гц. Проводилось два типа экспериментов, различающиеся углом облучения образца электронами и регистрацией сигнала КЛ: 45° (рис.3.3а) и 90° (рис.3.3b) по отношению к легированной поверхности образца. Излучение выводилось из камеры через окно из CaF<sub>2</sub> и фокусировалось либо на детектор, либо на входную щель монохроматора (MS 2004, "COЛинструментс") с дифракционной решеткой (плостность штрихов – 300 мм<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 0.45 нм/мм при ширине цели 14 мкм на длине волны в угле блеска решетки. В качестве детектора использовалась диод PD42 ("ИоффеЛЕД") со спектральной чувствительностью 3, 15 – 4, 75 мкм. При исследовании кинетики КЛ сигнал с детектора подавался на осциллограф и оцифровывался. При исследовании спектральных характеристик сигнал поступал на Lock-In Amplifier ("Stanford Research Systems"), на выходе которого снимался постоянный сигнал, пропорциональный интенсивности КЛ. Этот сигнал подавался на плату аналого-цифрового преобразователя (АЦП). С помощью программного обеспечения происходило сопоставление сигнала на АЦП с длиной волны – углом поворота дифракционной решетки. В результате получался спектр с заданным шагом по длине волны. Температура образца могла изменяться в диапазоне 77 – 300K.

#### 4. Инфракрасная спектроскопия

В работе использовались кристаллы, параметры легирования которых отличались. В результате профили распределения железа часто были различными. Поэтому необходимо было исследовать профиль распределения концентрации железа по объему. Селенид цинка используется в инфракрасной оптике, так как имеет край фундаментального поглощения на длине волны 441,9 нм и и быстро становится прозрачным вплоть до 20 мкм. В кристалле ZnSe:Fe появляется полоса поглощения в диапазоне от 2,6 до 4 мкм при комнатной температуре (например, рис.1.6), ассоциированная с Fe<sup>2+</sup>.

Определение профиля распределения концентрации активных ионов Fe<sup>2+</sup> вдоль направления диффузионного потока было основано на регистрации спектров поглощения образцов Fe:ZnSe при прохождении излучения в направлении, перпендикулярном, направлению диффузии. Образцы имели вид параллелепипедов, противоположные стороны которых были отполированы.

Спектры образцов регистрировались с помощью ИК микроскопа HYPERION 2000 в комплексе с ИК-Фурье спектрометром Tenzor-27(Bruker) в режиме пропускания с использованием объектива 15-и кратного увеличения, с пространственным разрешением 50 мкм и спектральным разрешением 4 см<sup>-1</sup>. С помощью диафрагмы из излучения, выходящего из интерферометра, формировался пучок квадратного сечения размером 50 × 50 мкм. По величине поглощения линии Fe<sup>2+</sup> на длине волны 2,8 мкм оценивалась концентрация ионов железа. Для получения распределение железа по объему в направлении диффузии образец автоматически перемещался относительно объектива с шагом 50 мкм. Подробное описание ИК-спектроскопической методики определения профилей распределения примесей в халькогенидах цинка представлено в [85]. Эти эксперименты проводились в Институте Химии Высокочистых Веществ им. Г.Г. Девятых Российской Академии Наук.

## Глава IV

# Спектральные и пространственные характеристики люминесценции видимого диапазона

В данной главе обсуждается влияние легирования ионами активатора (железа и хрома на люминесцентные и структурные свойства полупроводников типа A2Б6, на примере моно- и поликристаллов селенида (сульфида) цинка. Будут рассмотрены спектральные характеристики люминесценции, а также пространственное распределение интенсивности люминесценции. Одним из основных методов исследования была двухфотонная конфокальная микроскопия. В главе III отмечалось, что спектральной приемный диапазон прибора – 425 – 725 нм. В тоже время, ширина запрещенной зоны нелегированного ZnSe около 2.71 эВ (459 нм) при комнатной температуре. Поэтому для обозначения спектральный полос будет использована следующая устоявшаяся терминология:

Полоса	Диапазон, нм
"Синяя"	460 - 485
"Голубая"	485 - 510
"Зеленая"	510 - 550
"Желтая"	550 - 650
"Красная"	650 - 725

Далее в тексте обозначения полос будет использовано без кавычек.

#### 1. Монокристаллические образцы

На рис. 4.1 показаны типичные спектры фотолюминесценции исходного, нелегированного моно-ZnSe (моно-ZnSe), полученные с разной глубины (расстояние от поверхности кристалла) с помощью двухфотонно возбуждаемой фотолюминесценции (ДФВ ФЛ). В них можно выделить следующие группы полос:

- синяя узкая полоса с максимумами на длинах волн 463 и 473 нм в зависимости от глубины, соответствующая излучению экситонов;
- зелено-желтая широкая полоса с максимумом на длине волны 560 нм, форма которой немного меняется в разных областях образцов;
- красная слабая полоса с максимумом на длине волны 715 нм.

Данная структура спектра является типичной для всех исследуемых в данной работе образцов моно-ZnSe. Люминесценция частей кристалла моно-ZnSe, расположенных на одном расстоянии от поверхности была однородной с учетом небольших изменений в спектре зелено-желтой полосы.



Рис. 4.1: Спектры ФЛ нелегированного кристалла ZnSe, снятые со скола на разных расстояниях от поверхности в диапазоне 425 – 725 нм. Вставка: зелено-желтая и красная полосы в спектре ДФВ ФЛ нелегированного кристалла ZnSe на разных расстояниях от поверхности в диапазоне 500 – 725 нм. Спектры получены при комнатной температуре.

При исследовании пространственного распределения по глубине люминесценции со стороны механически полированной поверхности было обнаружено, что область близкая к ней имеет низкую интенсивность люминесценции синей, зелено-желтой и красной полос. При увеличении расстояния от поверхности на 10 — 15 мкм наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции этих полос. В дальнейшем происходит быстрый спад интенсивности коротковолновой области синей полосы (с длинной волны 463 нм). Интенсивность люминесценции длинноволновой части спадает существенно медленнее, и она начинает доминировать в спектре (рис. 4.1). Однако на глубинах порядка 300 мкм синяя полоса исчезает.

Интенсивность люминесценции зелено-желтой и красной полос также растет при удалении от поверхности. В дальнейшем интенсивности этих полос слабо меняются до глубин порядка 600 – 700 мкм. При больших расстояниях они так же начинают уменьшаться. Однако эти результаты нуждаются, как отмечалось выше, в корректировке ввиду необходимости учета поглощения излучения люминесценции и мощности оптической накачки. Особенно это существенно для диапазона 450 – 480 нм, где поглощение ZnSe велико. В этом диапазоне лежит край собственного поглощения ZnSe, где значение показатель поглощения может достигать тысяч см<sup>-1</sup> и резко (на порядки) меняется в этом спектральном диапазоне при небольшом изменении длины волны. Поэтому наблюдаемая интенсивность излучения с длинной волны 463 нм существенно сильнее уменьшается при исследовании областей, расположенных достаточно далеко от поверхности образца, чем длинноволновое излучение (с длинной волны 473 нм).

Влияние поглощения должно быть менее существенно при регистрации люминесценции с большими длинами волн. Однако при исследовании областей кристалла, расположенных далеко от поверхности, и оно может быть заметно, в том числе вследствие поглощения излучения оптической накачки. Для корректировки распределения интенсивности люминесценции по глубине кристалла люминесценция исследовалась на сколе кристалла. На рис. 4.2 приведены плоская карта люминесценции, снятая на длине волны 541 нм, и зависимости интенсивности люминесценции с длинной волны 463, 541 и 715 нм от расстояния от полированной механически поверхности из выделенного на прямоугольника, снятые на глубине 40 мкм от поверхности скола. Видно, что интенсивности синей, зеленой и красной полос минимальны у механически полированной поверхности. Затем она быстро нарастает (порядка 10 мкм), а в дальнейшем практически не зависит от расстояния от нее. Эти результаты типичны для всех исследуемых в работе кристаллов моно-ZnSe.



Рис. 4.2: Пространственное распределение ФЛ нелегированного кристалла моно-ZnSe в глубь образца от поверхности и плоская карта ФЛ (поперечное сечение) на глубине 40 мкм от поверхности кристалла длине волны 541 нм. Данные получены при комнатной температуре.

При исследовании люминесценции с плоскости скола область малой интенсивности люминесценции аналогичная наблюдаемой при исследовании с механически полированной поверхности отсутствует. Однако наблюдается увеличение интенсивности зелено-желтой и красной полос в несколько раз при перемещении зоны измерения люминесценции в глубину образца (рис.4.1, вставка).

Рассмотрим влияние легирования железом на люминесцентные характеристики моно-ZnSe. Первоначально рассмотрим группу образцов моно-ZnSe, легированных в атмосфере инертных газов при температуре 800 – 900°C. (моно-ZnSe:Fe). На рис. 4.3 приведены спектры люминесценции кристалла моно-ZnSe легированного железом методом высокотемпературной диффузии с поверхности при температуре 850°Cв течение 216 ч в атмосфере аргона.

Легирование железом привело к изменениям спектров люминесценции и к образованию в кристаллах ZnSe областей с различными люминесцентными характеристиками. В спектрах люминесценции разных областей этого моно-ZnSe:Fe на рис.4.3 можно выделить следующие полосы:

- синии с максимумами интенсивности на длинах волн 463 и 473 в зависимости от расстояния от поверхности кристалла;
- зеленая с максимумами интенсивности на длинах волн 520 и 560 нм;
- широкая полоса в диапазоне от 500 до 700 нм;
- красной с максимумом на длине волны 705 нм.

Эти полосы частично перекрываются и, хотя они отличаются по форме, более менее, надежно разделить их стало возможно благодаря тому, что их интенсивности различны в различных областях кристаллов. Форма синей полосы и зависимость интенсивности составляющих ее линий и формы спектра от расстояния от поверхности кристалла совпадает с наблюдаемыми результатами при исследовании нелегированных материалов (рис.4.1). Зеленая полоса близка к наблюдаемой в нелегированных кристаллах зелено-желтой широкой полосе – более крутой рост интенсивности в коротковолновой области и пологий спад в длинноволновой области (рис. 4.3, вставка). Другая полоса в этом диапазоне имеет спектр в виде пологого спада от 500 до, как минимум, 700 нм без четкого максимума (рис.4.3, вставка). В дальнейшем обозначим ее как "ГЗЖК" (голубозелено-желто-красная) полоса. Красная полоса, как и в нелегированных образцах, имеет малую интенсивность и об ее форме говорить затруднительно. Одно из предположений, что она является хвостом ГЗЖК полосы.



Рис. 4.3: Спектр ФЛ, снятый со стороны скола различных частей кристалла моно-ZnSe:Fe, расположенных на глубине 3 и 60 мкм, и, в случае области, находящейся на глубине 60мкм на разных расстояниях от поверхности кристалла с которой шло легирование. На вставке – Зеленая и ГЗЖК полосы спектра в областях кристалла расположенных на глубине 60 мкм на разных расстояниях от поверхности кристалла с которой шло легирование. Данные получены при комнатной температуре.

Пространственное распределение интенсивности всех этих полос в кристалле ZnSe носит сложный характер. На рис.4.4 приведена плоская карта люминесценции со скола на длине волны 560 нм, снятая на расстоянии 60 мкм от поверхности скола кристалла, сделанного перпендикулярно поверхности легирования. Зависимости интенсивности люминесценции на длинах волн 473, 541, 686 и 725 нм получены интегрально со всей карты. Эти результаты типичны для образцов моно-ZnSe:Fe. В этих кристаллах можно выделить следующие характерные области:

- с высокой концентрацией железа (область I) темная зона от 0 до 100 мкм;
- прилегающая к зоне 1 (область II) от 100 до 180 мкм светлая полоса параллельная плоскости, с которой шло легирование (ОПИЛ);
- с низкой концентрацией железа (область III) от 180 до 400 мкм.

В области III в спектрах доминируют синяя полоса и наблюдается "ГЗЖК" полоса (рис.4.1,4.4). Возможно, в этой области есть люминесценция красной полосы, однако ее малая интенсивность не позволяет надежно отличить ее от возможного длинноволнового края ГЗЖК полосы.

В области I (высокая концентрация железа) регистрируется, так называемая "мертвая зона" – область с низкой интенсивностью люминесценции в исследуемом диапазоне. В отличие от приповерхностной зоны с малой интенсивностью люминесценции с размерами несколько микрон в нелегированных кристаллах, размеры мертвой зоны в легированных образцах достигают сотен микрон. По мере удаления от поверхности интенсивность люминесценции всех полос растет. К области I примыкает область II, которая характеризуется высокой интенсивностью зеленой и красной линий (рис.4.4). Эта область имеет вид полосы шириной примерно 150 мкм расположенной параллельно поверхности с которой шло легирование (ОПИЛ-540 – область повышенной интенсивности люминесценции с длинной волны 540 нм) Как отмечалось выше, эти линии перекрываются по спектру с ГЗЖК полосой и надежно разделить их стало возможным благодаря тому, что они доминируют в разных областях кристалла. Так, в области II выделяется люминесценция зеленой линии (рис. 4.3), а в области III линии ГЗЖК.

Эти результаты согласуются с данными, полученными при исследовании люминесценции со стороны поверхности кристалла, с которой велось легирование железом: наблюдается малая интенсивность в области, прилегающей к



Рис. 4.4: Пространственное распределение ФЛ кристаллов моно-ZnSe:Fe от поверхности легирования в глубь кристалла на разных длинах волн и плоская карта распределения ДФВ ФЛ на глубине 60 мкм на длине волны 560 нм.

поверхности с которой велось легирование и имеющей высокую концентрацию железа. В дальнейшем интенсивность люминесценции растет и выходит на плато. Область II выявляется повышенной интенсивностью люминесценции зеленой, желтой и красной полос. Однако необходимость учета поглощения делает более предпочтительным представление результатов экспериментами, проводимыми со стороны скола.

Рассмотрим теперь результаты исследования 2-ой группы кристаллов моно-ZnSe, легированных железом с двух противоположных поверхностей при температуре 1000°C в течение 168 ч в атмосфере водорода (моно-Fe:ZnSe:Fe). Исследование люминесценции этих образцов приводит к сходным результатам. В спектре излучения (рис. 4.5) наблюдаются следующие полосы:

- синяя, с максимами на длинах волн 463 и 473 в зависимости от расстояния от поверхности кристалла;
- зеленая, с широким максимумом 520 540 нм;
- красная, с максимумом 695 нм.

Поведение синей полосы аналогично описанным выше в других образцах. Полосы в длинноволновой области спектра похожи на наблюдаемые в нелегированных кристаллах. Максимум зеленой полосы в легированном образце сдвинут в коротковолновую область в сравнение с зелено-желтой полосой нелегированного образца моно-ZnSe:Fe с максимумом 560 нм. Спектр красной полосы из-за малой интенсивности зарегистрирован с низкой точностью, и сравнивать их с другими типами образцов сложно. Однако, в этом образце, возможно, из-за отсутствия линии ГЗЖК, он регистрируется более четко, чем в случае моно-ZnSe:Fe. Коренное отличие люминесценции образцов моно-Fe:ZnSe:Fe от нелегированных образцов – в пространственном распределении интенсивности люминесценции.

Как и в случае образцов моно-ZnSe:Fe, в кристаллах моно-Fe:ZnSe:Fe в результате легирования железом образуются области с разными люминесцентными характеристиками. Плоская карта люминесценции со скола образца моно-Fe:ZnSe:Fe на длине волны 541 нм и зависимости интенсивности люминесценции на длинах волн 473, 541 и 715 нм, снятые на расстоянии 60 мкм от поверхности скола, перпендикулярного поверхности легирования, приведены на рис. 4.6. Эти результаты типичны для образцов моно-Fe:ZnSe:Fe. В этих кристаллах можно выделить следующие области:

1. область с повышенной концентрацией железа (область I) – темная область, примерно, от 0 до 600 мкм и от 1600 до 1200 мкм;



Рис. 4.5: Спектры ФЛ снятые со скола кристаллов моно-Fe:ZnSe:Fe на разном расстоянии от поверхности легирования. На вставке – спектр ДФВ ФЛ в диапазоне 650-725 нм в разных областях кристалла на глубине 40 мкм. Спектр записан при комнатной температуре.

- область между I и III, в которой интенсивность люминесценции красной полосы возрастает (область II) – примерно, от 300 до 500 мкм и от 1000 до 1300 мкм;
- область насыщения синей и зеленой полос, выходящие на плато (область III) – примерно, от 900 до 1000 мкм и от 700 до 1100 мкм.

Как и в случае образцов моно-ZnSe:Fe область I характеризуется малой интенсивностью люминесценции синей и зеленой полос. При этом размер области I для кристаллов моно-Fe:ZnSe:Fe существенно больше, чем в случае кристаллов моно-ZnSe:Fe. Скорее всего, это связано с большей температурой легирования образцов моно-Fe:ZnSe:Fe. В спектре люминесценции области III области доминирует люминесценция синей и зеленой полос. Однако, как видно из рис. 4.6, интенсивность люминесценции зеленой полосы выходит на плато на расстоянии



Рис. 4.6: Пространственное распределение ДФВ ФЛ в кристалле моно-Fe:ZnSe:Fe на разных длинах волн и плоская карта распределения ДФВ ФЛ на длине волны 541 нм с выделенной областью, в которой получено распределение. Данные получены при комнатной температуре.

порядка 700 мкм от поверхности легирования. Интенсивность люминесценции синей полосы либо вообще не выходит на плато, либо это происходит при расстояниях от поверхности, с которой шло легирование, порядка 900 мкм.

На рис. 4.6 так же приведено пространственное распределение интенсивности люминесценции красной полосы с максимумом 715 нм, которая имеет максимум интенсивности в области II, в середине "мертвой" зоны.

Полученные результаты позволяют утверждать:

• наблюдаемая в исходных кристаллах ZnSe в области 460 – 480 нм люминесценция обусловлена экситонами, связанными на различных примесях и дефектах. Возможно, линии с длиной волны 463 и 473 нм соответствуют связанным экситонам на разных примесях. Уменьшение интенсивности этих линий при исследовании областей кристаллов, расположенных на больших расстояниях от поверхности, связано с их сильным поглощением объемом кристалла;

- зеленая полоса, скорее всего, связана с люминесценцией примесно-дефектными центрами. В литературе обсуждается множество вариантов, в частности, что это могут быть комплексы собственных точечных дефектов (Zn<sub>i</sub>, V<sub>Zn</sub>) с кислородом или другими фоновыми примесями. Как сообщалось в [37] эти комплексы могут иметь несколько модификаций (разные расстояния между элементами комплексов), что приводит к вариации энергетических уровней. Этим можно объяснить широкий спектр зеленой полосы и изменения ее формы при исследовании люминесценции из разных небольших объёмов кристалла. В разных относительно небольших областях кристалла могут быть различные концентрации комплексов различных типов. Это может приводить к изменениям в форме спектра. При регистрации люминесценции из большего объёма происходит усреднение, что приводит к формированию широкой полосы;
- красная полоса обусловлена, скорее всего, так же примесно-дефектными центрами, но природа их, по-видимому, отличается от комплексов, обеспечивающих люминесценцию зеленой полосы;
- в нелегированных образцах распределение интенсивности люминесценции синей и зеленой полос в макроскопическом масштабе достаточно однородно, за исключением областей, примыкающих к полированной механически поверхности. Это соответствует принятым представлениям – образование нарушенного слоя при механической полировке должно приводить к резкому уменьшению времени жизни носителей тока и спаду краевой и других видов люминесценций;
- легирование железом приводит к определенным изменениям в спектрах и

существенным изменениям в пространственном распределении люминесцентных характеристик. В спектрах легированных образцов, как и случае нелегированных кристаллов, наблюдается излучение синей полосы. Одновременно наблюдается ряд линий в области спектра больше 500 нм, имеющих разную интенсивность в различных областях кристаллов;

• образование областей I в кристаллах моно-ZnSe:Fe и моно-Fe:ZnSe:Fe с низкой интенсивностью люминесценции полос излучения экситонов и всех полос, кроме красной, связано с процессом диффузии железа. Больший размер этих областей и меньшая крутизна нарастания интенсивности люминесценции в образцах моно-Fe:ZnSe:Fe связано с большой температурой легирования этих образцов и, соответственно, с большей скоростью диффузии железа. Эти части кристаллов имеют высокую концентрацию атомов железа и возможно различных других примесно-дефектных центров, которые могут образовываться в результате диффузии. Соответственно, в этих областях рекомбинация носителей может идти через, например, атомы железа или какие-либо вводимые в процессе диффузии дополнительные дефекты. Механизмы рекомбинации в этих случаях могут быть как безызлучательными, так и приводящими к люминесценции в других диапазонах длин волн. Факт гашения экситонной и примесно-дефектной люминесценции при легировании железом наблюдался и ранее [20,68,70]. Однако использование применяемой в данной работе методики позволило получить дополнительную информацию и природе этого эффекта. В частности, ясно, что одним из конкурирующих с атомами железа каналов рекомбинации носителей в области I являются примесно-дефектные центры, ответственные за обнаруженную в ней красную полосу с максимумом в районе 715 нм. Профиль распределения в кристалле этой полосы свидетельствует о том, что это не атомы железа. Для более детального понимания механизмов гашения краевой и части примесно-дефектной люминесценции в областях с высокой концентрацией железа необходимо сопоставление профилей интенсивности люминесценции и концентрации железа. Сейчас это стало возможным благодаря двухфотонной конфокальной микроскопии и сканирующей Фурье-спектроскопии;

- центры, ответственные за появление зеленой, желтой и ГЗЖК полос, скорее всего, являются примесно-дефектными центрами, не связанными напрямую с легирующей примесью. Зеленая и желтые полосы в легированном кристалле по форме спектра похожи на наблюдаемую в нелегированных кристаллах зелено-желтую полосу и, возможно, имеют ту же природу. Смещения максимума люминесценции может быть связано с тем, что в процессе легирования меняется соотношение концентраций модификаций комплексов  $(Zn_i, V_{Zn})$ , что может приводить к некоторым изменениям формы интегральной полосы люминесценции. В процессе термодиффузии железа образуется большое число собственных точечных дефектов, и идут сложные процессы их диффузии и образования различных комплексов с их участием. По-видимому, это приводит к образованию локальной области с повышенной интенсивностью люминесценции этих дефектов непосредственно за областью легирования ОПИЛ-540 (область II в кристаллах моно-ZnSe:Fe и часть области III моно-Fe:ZnSe:Fe). Механизм образования этих областей не ясен. Его определение требует сопоставления профилей люминесценции, концентрации железа и поглощения в видимом диапазоне, появляющемся после термодиффузии.
- область III в образцах моно-ZnSe:Fe моно-Fe:ZnSe:Fe являются частью кристаллов, где влияние атомов железа и образующихся в результате легирования дефектов не так велико. В них наблюдается интенсивное излучение синей полосы, что свидетельствует о уменьшении концентрации конкурирующих каналов рекомбинации. В образцах моно-Fe:ZnSe:Fe эту область, возможно, не удается четко наблюдать из-за более высокой температуры легирования и, следовательно, больших размеров области I, которая возможно занимает практически весь образец;
- регистрируемая в кристаллах моно-ZnSe:Fe широкая ГЗЖК полоса может

быть результатом загрязнения неконтролируемыми примесями образцов во время процесса легирования;

природа красной полосы не ясна. Малая интенсивность люминесценции затрудняет ее изучение. Однако, пространственное распределение в легированных образцах, носит схожий характер. В этих образцах в мертвой зоной, образуется область с повышенной интенсивностью люминесценции с длинной волны 715 нм (ОПИЛ-715), похожие на аналогичные ОПИЛ-540.
Это указывает, что, скорее всего, дефекты, ответственные за эту люминесценцию образовались в процессе легирования. В нелегированных кристаллах интенсивность красной полосы исчезающее мала, что свидетельствует, либо о малой концентрации ответственных за нее примесно-дефектных центов, либо о различной природе (например, красная полоса может быть хвостом более интенсивных соседних полос).

#### 2. Поликристаллический CVD-ZnSe

## 2.1. CVD-ZnSe

Образцы высокочистого поликристаллического селенида цинка были получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-ZnSe). Методика синтеза описана в Главе II. В данной работе исследовалась серия этих образцов синтезированных в ИХВВ РАН в разное время в течении последних 5 лет.

На рис. 4.7 показаны плоские карты люминесценции на длине волны 473 нм трех областей одного исходного CVD-ZnSe, находящихся на разных расстояниях от поверхности образца. На плоских картах, находящихся на расстояниях от поверхности образца больше 10 мкм наблюдается неравномерное распределение интенсивности люминесценции связанное с поликристалличностью образца. Средний размер зерен варьируется в диапазоне 40 — 70 мкм (рис. 4.7). Интенсивность люминесценции в разных частях зерен сильно различается. Границы зерен характеризуются пониженной интенсивностью люминесценции, что, скорее всего, связано с безылучательной рекомбинацией на них. В регистрируемых спектрах люминесценции доминирует стандартная люминесценция экситонов, связанных на примеси (синяя полоса). В приповерхностной области, как и в моно-ZnSe, средняя интенсивность люминесценции мала. Скорее всего, это связано с безызлучательной рекомбинацией в нарушенном слое – механически полированной поверхностью. В приповерхностных областях из-за малой интенсивности люминесценции не удается регистрировать поликристалличность образца. При движении вглубь образца изменения "средних" люминесцентных характеристик CVD-ZnSe аналогичны ситуации с моно-ZnSe. Линия 463 нм, относящаяся к синей полосе, усиливается и достигает максимума на расстоянии 25 мкм от поверхности легирования. Затем интенсивность 463 нм начинает уменьшаться, и на глубине 50 мкм в синей полосе начинает доминировать линия 473 нм.



Рис. 4.7: "Плоские" карты люминесценции CVD-ZnSe на длине волны 473 нм записанные на разных расстояниях от поверхности, а также спектры люминесценции, полученные из выделенной на рисунках области. Размер карты 0, 85 × 0, 85 мм. Данные получены при комнатной температуре.

Ослабление линии 463 нм связано с поглощением ZnSe при увеличении расстояния от поверхности. Поэтому максимум синий полосы перемещается в длин-
новолновую часть полосы (473 нм), которая поглощается значительно меньше. При движении дальше вглубь кристалла синяя линия содержит только длинноволновую часть. Эти результаты были типичны для всех исследуемых в данной работе образцов CVD-ZnSe. Видно, что результаты исследования CVD-ZnSe и моно-ZnSe во многом совпадают. Отличие в том, что в исследуемых образцах CVD-ZnSe не удается надежно зафиксировать люминесценцию ПДЦ, что, возможно, связано с большей чистотой материала. Так же можно утверждать, что за исключением механически полированного приповерхностного слоя, "средние" люминесцентные характеристики CVD-ZnSe были достаточно однородны по объему исследуемых образцов.

Таким образом, полученные результаты на исходных образцах как моно-ZnSe, так и CVD-ZnSe, описываются общепринятыми моделями, за исключением варьирования интенсивности люминесценции внутри одного зерна. Этот вопрос, так же, как и рекомбинационные характеристики границ зерен в данной работе не рассматриваются.

# 2.2. CVD-ZnSe-HIP

В работе исследовались образцы CVD-ZnSe, прошедшие HIP-обработку (CVD-ZnSe-HIP). Эти образцы в основном сохранили, наблюдаемые в CVD-ZnSe, люминесцентные характеристики. В спектре люминесценции доминирует синяя линия – люминесценция экситона. Так же наблюдается пониженная интенсивность люминесценции в приповерхностной области, доминирование длинноволновой части синей полосы при удалении от поверхности кристалла, а также ее спад после 50 мкм из-за поглощения ZnSe. В то же время, HIP-обработка приводит к ряду изменений в характере люминесценции. На рис. 4.8 показаны спектры CVD-ZnSe-HIP и плоская карта распределения люминесценции на длине волны 473 нм и на расстоянии от поверхности 230 мкм. В спектре наряду с сильной линией люминесценции экситона наблюдается ее длинноволновый "хвост" до примерно 570 нм. Карта люминесценции стала более равномерной, в сравнении с исходным CVD-ZnSe. Это связано, скорее всего, с известном процессом увеличения размера зерен в результате рекристаллизации. Так же на плоской карте наблюдаются крупномасштабные дефекты, имеющие разные формы: кольцевые, характеризующиеся низкой интенсивностью по границе (рис. 4.86), и линейные, характеризующиеся как повышенной, так и пониженной интенсивностью люминесценции (рис.4.8а). По объему кристалла "средняя" интенсивность люминесценции экситонов и ПДЦ за исключением приповерхностного слоя, как и в случае CVD-ZnSe была достаточно однородной. Эти результаты были характерны для всех исследуемых в данной работе кристаллов CVD-ZnSe-HIP. По-видимому, в процессе HIP-обработки происходит загрязнение образцов некими ПДЦ, источником которых скорее всего являются преципитаты и примеси, захваченные границами зерен в исходном CVD-ZnSe.



Рис. 4.8: Набор "плоских" карт люминесценции CVD-ZnSe-HIP, полученных на расстоянии 230 мкм от поверхности кристалла на длине волны 473 нм, и спектры люминесценции двух выделенных областей; а – линейный дефект, б – кольцеобразный дефект. Результаты получены при комнатной температуре.

### 2.3. CVD-ZnSe:Fe

В данном разделе рассмотрим результаты исследования CVD-ZnSe легированного методом высокотемпературной диффузии с поверхности (CVD-ZnSe:Fe). Металлическая пленка (Fe) наносилась на поверхность и диффундировала внутрь при температурах 1000 – 1100°Cв атмосфере Ar. Этот материал является одним из основных материалов для создания лазеров среднего ИК-диапазона.



Рис. 4.9: "Плоские" карты люминесценции кристалла CVD-ZnSe:Fe, зарегистрированные на длинах волн 473 и 550 нм на расстоянии 150 мкм от поверхности легирования, и спектры люминесценции двух выделенных областей (размер карты 0, 85 × 0, 85 мм). Результаты получены при комнатной температуре.

Характеристики люминесценции кристаллов CVD-ZnSe:Fe существенно отличаются результатов исследования нелегированных кристаллов CVD-ZnSe и CVD-ZnSe-HIP и во многом схожи с параметрами люминесценции кристаллов моно-ZnSe:Fe . Так же как и в случае моно-ZnSe:Fe в спектре люминесценции CVD-ZnSe:Fe наряду с экситонной линией наблюдаются линии люминесценции ПДЦ в диапазоне от 500 до 680 нм в ряде случаев сопоставимые по интенсивно-



Рис. 4.10: "Плоские" карта люминесценции (поперечное сечение) кристалла CVD-ZnSe:Fe, зарегистрированная на длине волны 473, 521 и 715 нм на расстоянии 60 мкм от поверхности легирования, и спектры люминесценции из областей II и III (нирина карты 0,85 мм). Результаты получены при комнатной температуре.

сти с экситонной люминесценцией. Также, как и в моно-ZnSe:Fe, наблюдается качественное различие в люминесцентных характеристиках в зависимости от расстояния от поверхности, с которой велось легирование. При этом пространственные характеристики люминесценции в моно-ZnSe:Fe и CVD-ZnSe:Fe также близки. На рис. 4.12 приведены плоские карты люминесценции кристалла CVD-ZnSe:Fe легированного железом при температуре 1000°Cв течение 240 ч на длинах волн 473, 560, 609 и 715 нм и график концентрации железа (снятые с помощью сканирующей инфракрасной спектроскопии) и интенсивности люминесценции на этих длинах волн. Видно, что, как и в случае моно-ZnSe:Fe, можно выделить широкую область I с высокой концентрацией железа, где подавлена люминесценция всех линий. Так же регистрируются ОПИЛ в диапазонах 540 – 560 нм – зеленая полоса и 715 нм – красная красная (область II). Пик зеленой линии находится в области II и выглядит как светлая полоса шири-



Рис. 4.11: "Плоские" карты люминесценции кристаллов CVD-ZnSe:Cr, зарегистрированные на длинах волн 473 и 560 нм на расстоянии 90 мкм от поверхности легирования, и спектры люминесценции трех выделенных областей (размер карты 0, 85 × 0, 85 мм). Результаты получены при комнатной температуре.

ной 300 мкм (рис. 4.12b), параллельная поверхности легирования. Концентрация железа, соответствующая пику желтой линии, составляет  $0, 2 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>. (ОПИЛ-540) Красная линия демонстрирует аналогичное пространственное распределение. Интенсивность свечения имеет максимум на границе I и II и также выглядит как светлая полоса шириной 150 мкм (ОПИЛ-715) (рис. 4.12d), параллельная поверхности легирования. Концентрация железа, соответствующая максимуму красной линии, составляет  $0, 3 \times 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>. ОПИЛ-540 и ОПИЛ-715 частично перекрываются в пространстве.

К зоне кристалла II примыкает область III с низкой (ниже предела обнаружения) концентрацией железа, где доминирует люминесценция экситонов и линия с максимумом в диапазоне 590-610 нм. Эти результаты были в основном типичны для всех исследуемых в работе кристаллов CVD-ZnSe:Fe. Варьировалось расстояние ОПИЛ от плоскости, с которой шло легирование, и их шири-



Рис. 4.12: Плоские карты и распределения люминесценции ZnSe:Fe, полученные на глубине 60 мкм от легирующей поверхности, при длинах волн 473 (a), 531 (b), 609 (c) и 715 (d) нм при комнатной температуре и (e) распределение концентрации железа.

на. Увеличение температуры легирования и времени легирования приводило к увеличению этих характеристик ОПИЛ. Так же от образца к образцу менялось соотношение интенсивностей люминесценции экситона, зеленой и желтых линий. Были образцы, в которых желтая линия практически отсутствовала (рис. 4.9). В большинстве образцов их интенсивности бы сопоставимы (рис. 4.10). Достаточно часто они сливались (рис. 4.13) и различить их можно было только при исследовании пространственных люминесцентных характеристик в объеме кристаллов. Можно с уверенностью сказать, что это было сложно сделать без использования методики регистрации этих характеристик с высоким пространственным разрешением в объеме кристалла (исключив влияние поверхности) и возможностью исследовать большие объемы образцов. Интенсивность красных линий в исследуемых образцах обычно оставалась невысокой.



Рис. 4.13: Спектры ДФВ ФЛ CVD-ZnSe:Fe в областях I, II, III при комнатной температуре.

В литературе [37,67,86] зеленую и желтую полосы ассоциируют и с точечными дефектами, и фоновыми примесями и их комплексами. Также нет устоявшегося мнения о природе красной полосы.

# 2.4. CVD-ZnSe:Cr-HIP

Похожие результаты были получены при исследовании CVD-ZnSe:Cr-HIP. Поликристаллические пластины были получены CVD методом. Пленка хрома толщиной 1 мкм была нанесена на поверхность кристалла с помощью электроннолучевого осаждения. Затем образцы отжигались в течение 28 ч при температуре 1250°Cи высоком изостатическом давлении (HIP) 100 МПа (CVD-ZnSe:Cr-HIP). Распределение хрома в этом кристалле, определенного с помощью сканирующей инфракрасной спектроскопии приведено на рис. 4.15е. Противоположная поверхность той, с которой шло легирование, также оказалась несколько загрязнена хромом (на пределе чувствительности метода).

На рис. 4.14а приведена плоская карта, снятая со скола кристалла перпендикулярного поверхности, с которой шло легирование, на длине волны 473 нм и глубине 100 мкм. Там же показаны спектры разных областей кристалла, обозначенных на плоской карте ДФВ ФЛ и отличающихся разной концентрацией хрома. (fig.4.14c). Область низкой концентрации хрома (рис.4.14c, черные открытые круги) характеризуется люминесценцией на длине волны 473 нм (синяя полоса) и "широкой" полосой с максимумом на 500 нм и длинным спадом до 620 нм. Увеличение концентрации хрома (рис.4.14с, красные открытые треугольники)приводит к менее выраженной широкой полосе. Одновременно "широкая" полоса продолжается до 650 – 680 нм, тогда как интенсивность свечения увеличивается в спектральном диапазоне желтой полосы (590 – 640 нм).

Дальнейшее увеличение концентрации хрома (рис. 4.14с, зеленый открытый квадрат) приводит к подавлению синей (экситонной) и "широкой" полос, а также к появлению полосы с максимумом на длине волны 560 нм (желтая полоса). Синяя полоса, связанная со связанным экситоном, наблюдается во всех образцах CVD-ZnSe: в исходном CVD-ZnSe и в прошедшем HIP-обработку CVD-ZnSe-HIP [87–89]. "Широкая" полоса не обнаружена в спектрах исходных нелегированных образцов (рис.4.14с, пурпурный квадрат). Однако похожая линия спектра с более короткой спадающей линией (до длины волны 560 – 610 нм) наблюдается в CVD-ZnSe, отожженном с HIP без легирования (рис. 4.14с, синий круг). Первоначальный анализ спектров позволяет предположить, что "широкая" полоса является результатом слияния линий на максимуми длинах волн 500, 520 – 540 нм (голубая и зеленая полосы) и 560 – 610 нм (желтая полоса).



Рис. 4.14: (а) Спектры ФЛ образца CVD-ZnSe:Cr-HIP в областях с разной концентрацией Cr, обозначенных на "плоской" карте (с): наименьшая концентрация (черные открытые круги), средняя концентрация (красные треугольники), высокая концентрация (зеленые открытые квадраты) хрома. Дополнительно на график нанесены спектры нелегированного CVD-ZnSe (пурпурные квадраты) и нелегированного отожженного CVD-ZnSe-HIP (синие круги) образцов. На вставке показан увеличенная спектральная область, относящаяся к излучению ПДЦ. Спектры получены при комнатной температуре.

Разделить эти линии удается только с помощью исследования их пространственного распределения.. Рис. 4.15 демонстрирует плоские карты и пространственные зависимости интенсивности свечения на длинах волн 473, 502, 540 и 609 нм (синяя, голубая, зеленая и желтая полосы, соответственно). Результаты являются типичными для исследованных образцов этой группы. На этих зависимостях можно выделить следующие области:

- область с высокой концентрацией хрома от легирующей поверхности до 1,2 мм (область I);
- соседний участок с концентрацией хрома в диапазоне от 5 × 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> до порога обнаружения от 1,2 до 2,5 мм от поверхности (область II);
- область низкой (ниже порога обнаружения) концентрации от 2,5 до 4,2 мм от поверхности (область III);
- площадь на краю кристалла, противоположная легирующей поверхности с концентрацией хрома около 1 – 2 × 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> (область IV).

Область I характеризуется низкой интенсивностью люминесценции всех полос, которая увеличивается с уменьшением концентрации хрома. При этом интенсивность излучения желтой полосы, растет быстрее всех остальных. Она достигает максимального значения на расстоянии 2,3 мм от легирующей поверхности; и затем спадает. В результате в области II образуется полосообразная область с повышенной интенсивностью люминесценции желтой полосы шириной в сотни микрон, параллельная поверхности легирования (ОПИЛ-560). Интенсивности люминесценции синей и зеленой полосы увеличиваются в области II и доминируют в области III. В области IV излучение этих полос немного уменьшилось (возможно из-за загрязнения этой части кристалла хромом), тогда как люминесценция желтой полоса немного увеличиваются в том, что максимум голубой ОПИЛ пространственно отличается от желтой и находится в области III на расстоянии примерно 3,2 мм от поверхности, с которой шло легирование. Разное пространственное распределение интенсивности люминесценции разных спектральных линий позволяют утверждать, что они обусловлены рекомбинацией через разные ПДЦ.



Рис. 4.15: Плоские карты и пространственное распределение интенсивности люминесценции (a-d) на длинах волн 473, 502, 540 and 609 нм (синия, голубая, зеленая, жельая полосы) на глубине 100 мкм в образце CVD-ZnSe:Cr-HIP при комнатной температуре, а также (e) распределение оптически активного хрома ( $Cr^{2+}$ ).

Можно предположить, что эти ПДЦ являются результатом процедуры легирования и не связаны напрямую с легирующей примесью. По-видимому, во время легирования образуются несколько типов ПДЦ, связанных с голубыми, зелеными и желтыми полосами. Различное пространственное распределение голубой и желтой ОПИЛ позволяет предположить, что образующие их ПДЦ имеют разными коэффициентами диффузии. Необходимо отметить, что расстояния от плоскости легирования (порядка мм, а не сотен мкм) и ширина (порядка 500-1000 мкм) существенно больше, чем в кристаллах CVD-ZnSe:Fe и моно-ZnSe:Fe. Скорее всего, это связано с существенно большей температурой легирования кристаллов CVD-ZnSe:Cr-HIP – 1250°Спротив 1000–1100°Су CVD-ZnSe-Fe. Как уже отмечалось выше, увеличение температуры легирования кристаллов моно-ZnSe:Fe также приводило к аналогичным изменениям характеристик ОПИЛ. Зеленая люминесценция возможна распределена довольно однородно в объеме кристалла. Эта полоса не наблюдалась в исходном ZnSe.. Похожая линия спектра была обнаружена в CVD-ZnSe:Fe и моно-ZnSe:Fe. При этом ее пространственное распределение также в этих кристаллах имеет вид ОПИЛ. Не исключено, что при исследовании данного образца наблюдалась только часть ОПИЛ-540. Из-за высокой температуры легирования ОПИЛ сместилась к краю исследуемого образца, и не удается наблюдать характерного спада интенсивности люминесценции на этой длине волны. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Таким образом, процесс легирования на основе термодиффузии Cr в матрицу CVD-ZnSe при 1250°Сприводит к образованию нескольких типов примеснодефектных центров, связанных с голубой (500 нм), зеленой (540 нм) и желтой (560 – 610 нм) полосами. ПДЦ связаны с зеленой полосой формы вследствие отжига равномерно распределены в объеме кристалла. Примесно-дефектные центры, связанные с желтой полосой, образуются из-за диффузии хрома, пространственное распределение которой показывает сложное поведение. ОПИЛ наблюдаются в пространственных областях с концентрацией хрома от 5 × 10<sup>18</sup> до 1×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Можно предположить, что образование полосоподобного ОПИЛ параллельно поверхности легирования, наблюдавшегося также ранее в ZnSe:Fe, является общим явлением, а не специфическим свойством конкретных кристаллов.

# 2.5. CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP u CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP

Исследуемые образцы представляли собой пластины CVD-ZnSe, легированные железом методом термодиффузии с помощью HIP-процесса. Для исследования этих образцов были отобраны 2 типа кристаллов, различающихся по процедуре легирования и полученному профилю легирования. Для образцов CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP (внутреннее легирование) были изготовлены поликристаллические пластины ZnSe в технике CVD. После роста слой железа толщиной около 1 мкм наносился путем распыления электронным пучком (рис. 4.16а). Пластины накладывали друг на друга, чтобы обеспечить плотный контакт между железными поверхностями, затем помещали в горячую пресс-форму, нагревали со скоростью 20 К/мин до 1000°Си отжигали в течение 60 мин с применением одноосного давления 25 МПа. Наконец, образцы охлаждали со скоростью 15 К / мин до 600 °С, печь выключали. Методика приводит к твердотельной диффузионной сварке элементов ZnSe:Fe. Прямоугольные образцы размером  $3 \times 2 \times 10 \,\mathrm{mm}$  были вырезаны плоско до диффузионного контакта из полученной структуры. Плоскость, соответствующая диффузионному контакту является плоскостью легирования (рис. 4.18). Используемая технология более подробно описана в [34].

Для образцов CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP (двухстороннее легирование) использовались аналогичные пластины ZnSe, покрытые с обеих сторон Fe. Образцы отжигали в течение 73 часов при  $T = 1270 \,^{o}$ C с приложенным высоким изостатическим давлением  $P = 110 \,\text{MPa}$ . Прямоугольные  $12 \times 3.2 \times 3 \,\text{мм}$  образцы вырезали перпендикулярно поверхностям легирования.

Оптическое качество поверхностей достигалось полировкой в автоматическом режиме обеих сторон с использованием LeicaEMTXP. Метод измерение пространственно разрешенной концентрации оптически активного описан в Главе III. Полученные профили Fe<sup>2+</sup> показаны на рисунках 4.16b и 4.16c для образцов CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP и CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP, соответственно. Следует отметить, что в поликристаллическом материале, средний размер зерна которого ~ 300 мкм, не наблюдалось какого-либо влияния границ зерна на распределение железа в пределах пространственное разрешение 50 мкм.



Рис. 4.16: Технологическая карта изготовления образцов (a). Распределение концентрации железа образцов (b)  $\alpha$  CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP и (c)  $\beta$  (CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP).  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  – области повышенной концентрации железа;  $\alpha_2$  and  $\beta_2$  – области спада концентрации железа;  $\alpha_3$  and  $\beta_3$  – области с концентрацией железа ниже порога обнаружения.

На рис. 4.17а-с показаны типичные спектры ДФВ ФЛ образца CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP, записанные в областях  $\alpha_{1,2,3}$  с различной концентрацией оптически активного железа (fig. 4.16b):  $\alpha_1$  - от самой высокой концентрации до  $2 \times 10^{19}$ см<sup>-3</sup> (рис. 4.17а);  $\alpha_2$  – концентрация от 2  $times 10^{19}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> (рис. 4.17b);  $\alpha_3$  – самая низкая концентрация  $< 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (рис. 4.17c).

Вставки на левой стороне рис. 4.17а-с демонстрирует увеличенные фрагменты, соответствующие длинноволновым частям спектров. Все спектры были получены с участков плоской карты, снятой перпендикулярно плоскости с которой шло легирование и расположенной на глубине 60 мкм от поверхности образца. Полученные результаты были типичны для всего образца. Спектр ДФВ ФЛ нелегированного материала также представлен на рис. 4.17d. Как и в предыдущих измерениях, полоса с максимумом при ~ 470 нм доминирует в спектре CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP. В этих экспериментах эта линия спектра была исследована более детально.

Кроме того, как и в кристаллах CVD-ZnSe:Fe и моно- ZnSe:Fe, после легирования появляется широкая полоса люминесценции в спектральном диапазоне 500 - 600 нм (рис. 4.17а-с). Пространственное распределение интенсивности этой полосы имеет типичный для ОПИЛ вид – светлая полоса шириной примерно 500 мкм параллельная плоскости, с которой шло легирование, Максимум интенсивности этой полосы находится на расстоянии 1 мм от зоны, из которой шел процесс легирования железом. В длинноволновой области спектра (~ 700нм) после легирования также наблюдаются признаки появления новой линии. Пространственное распределение интенсивности этой линии также имеет вид характерный для ОПИЛ – полоса шириной примерно 400 мкм параллельная плоскости легирования. Расстояние от положения максимума интенсивности этой полосы до источника легирования, примерно, 600 мкм. Отметим, что эти характеристики ОПИЛ близки к характеристикам ОПИЛ в кристаллах CVD-ZnSe:Cr-HIP. При этом, температурные режимы обработок этих кристаллов были близки. Структура спектров, показанных на рис. 4.17, не изменяется со смещением анализируемой области вглубь образца. Описанная выше модификация спектров ДФЛ ФЛ воспроизводится для поликристаллического образца с внешним легированием (CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP).

Таким образом, легирование железа приводит к трем основным эффектам,

наблюдаемым в спектрах ДФЛ ФЛ:

- 1. модификация связанных экситонных состояний и / или состояний, обусловленная мелкими дефектами;
- появление интенсивной зелено-желтой широкой полосы с максимумом при ~ 550 нм;
- 3. появление красной слабой линии в спектральной области 675 725 нм.

То есть другими словами, спектральные характеристики образцов легированных с двух сторон и из центра имеют качественное сходство.

Для подтверждения результатов двухфотонной конфокальной микроскопии были проведены исследования микрофотолюминесценции при низких температурах (5 K). На рис. 4.17е показаны характерные спектры низкотемпературной микрофотолюминесценции (НМФЛ) для нелегированного образца (красная кривая), а также для легированных CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP (черная кривая) и CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP (синяя кривая) образцы.

Как видно из рис. 4.17h, в длинноволновой части (500 – 1000 нм) спектров люминесценции для нелегированного образца четко прослеживается серия полос. По-видимому, чувствительность НМФЛ при гелиевой температуре выше чувствительности ДФКМ, поэтому в исходных образцах с ее помощью удается наблюдать люминесценцию ПДЦ.

Все полосы показывают заметные изменения после легирования железом, что также согласуется с результатами микроскопии ДФВ ФЛ. В спектре НМ-ФЛ легированного образца сохраняется только линия " IR <sub>2</sub>", в то время как появляется ряд новых полос – в ~ 490нм, ~ 520нм, ~ 670нм и ~ 820нм (" G<sub>1</sub>", " G<sub>2</sub>", " R" и " IR<sub>1</sub>", соответственно).

Таким образом, наблюдается качественное согласие спектральных характеристик, полученных двумя разными методами.

Также были полученых пространственные распределения интенсивности полос люминесценции.



Рис. 4.17: Спектры ДФВ ФЛ в  $\alpha_1(a), \alpha_2(b)$  and  $\alpha_3(c)$  областях с различным содержанием Fe<sup>2+</sup>. Вставки (e-g) демонстрируют увеличенные области длинноволновой части спектров. (d) – спектр нелегированного образца. Спектры ДФВ ФЛ получены при комнатной температуре. Спектры микрофотолюминесценции CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP (черная линия), CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP (синяя линия) и нелегированный (красная линия) образцы показаны на (h). Спектры были записаны при гелиевой температуре.

На рис. 4.18 показаны пространственные распределения интенсивности люминесценции, полученные из поперечного сечения образца CVD-ZnSe:Fe:ZnSe-HIP, перпендикулярного поверхности легирования (на образце CVD-Fe:ZnSe:Fe-HIP получены качественно аналогичные результаты). Можно отметить следующие тенденции:

- пространственные распределения всех полос не коррелируют с распределением оптически активного железа;
- пространственное распределение интенсивности НМФЛ R-полосы (красной), схоже с пространственным распределением интенсивности люминесценции ДФВ ФЛ G-полосы (зеленой). Интенсивность люминесценции Rполосы имеет широкую (размером сотни мкм) область повышенной люминесценции;
- 3. пространственное распределение интенсивности люминесценции красной полосы ДФВ ФЛ (715 нм) хорошо согласуется с пространственным распределением интенсивности люминесценции ИК-полосы (950 нм), а именно: имеют вид ОПИЛ шириной сотни мкм, максимум интенсивности которых ближе к источнику легирования, чем максимум интенсивности люминесценции R-полосы и G-полосы. (рис. 4.18d).

Таким образом, профили интенсивности люминесценции для полос НМФЛ, наблюдаемые в спектральной области 450 – 1000 нм образцов, легированных железом, обнаруживают качественно сходную структуру: в областях, сильно легированных железом, отчетливо видно заметное снижение интенсивности люминесценции. По мере увеличения расстояния от сильно легированной области наблюдается постепенное увеличение интенсивности свечения. На некотором расстоянии от зоны, из которой шло легирование, люминесценция достигает максимума и потом начинает уменьшаться. Техника ДФКМ позволяет визуализировать области с повышенной интенсивностью люминесценции. Выше было показано, что они представляют собой полосы параллельные плоскости, с которой шло легирование. При использовании НМФЛ прямая визуализация



Рис. 4.18: Профили распределения ДФВ ФЛ (синяя линия, правая Y-ось) и МФЛ (черная линия, левая Y ось) основных полос образца  $\alpha$ . Интенсивность пространственного распределения синей полосы (а), зеленой полосы (b), красной полосы (c) и ИК<sub>1</sub>-полосы (d). Более длинноволновая полоса ИК<sub>2</sub> показана на графике кривой с красными кругами (d). Спектры ДФЛ ФЛ и МФЛ получены при 300 и 5 K, соответственно.

затруднительна. Однако, так как снятые, с помощью этой техники профили интенсивности люминесценции принципиально не меняются при перемещении по кристаллу, то можно с высокой долей уверенности утверждать, что области, регистрируемые с помощью НМФЛ, так же имеют вид полос, параллельных плоскости, с которой шло легирование. Такая пространственное распределение интенсивности люминесценции, может быть объяснена конкуренцией между каналами рекомбинации.

Таким образом, двумя методами показано, что несколько интенсивных полос люминесценции, вызванных примесями и дефектами, появляется в спектральном диапазоне 450 — 950 нм после легирования железом. На основании измерений фотолюминесценции в условиях двухфотонного возбуждения, обеспечивающих возможность отображения сигнала в объеме образца, и измерений низкотемпературной фотолюминесценции получены профили интенсивности люминесценции этих полос. Установлено, что полученные двумя методами профили интенсивности люминесценции коррелируют между собой.

# 2.6. CVD-ZnSe:Fe:ZnSe u CVD-ZnS:Fe:ZnS

В работе исследовались также кристаллы CVD-ZnS:Fe:ZnS. Методика их создания была аналогична способу производства CVD-ZnSe:Fe:ZnSe. Типичные спектры люминесценции этого кристалла представлены на рис. 4.19а. В этом материале не удается зарегистрировать экситонную линию люминесценции из-за ограничения возможностей приемной системы. Наблюдаемые линии люминесценции обусловлены люминесценцией ПДЦ. На рис. 4.19b показано пространственное распределение интенсивности люминесценции на длинах волн 434, 618 и 706 нм ZnS:Fe:ZnS и плоские карты на 434 и 618 нм (с и d). Видно, что характер пространственного распределения интенсивности люминесценции обусловлен, как минимум, двумя типами ПДЦ (определяющими люминесценцию с максимумами 618 и 706 нм) и аналогичен наблюдаемым ранее в кристаллах легированного железом ZnSe ОПИЛ-540 и 715 нм.

Естественно, ширина ОПИЛ, их расстояние от зоны легирования и спектр



Рис. 4.19: Спектр ДФВ ФЛ ZnS:Fe:ZnS, полученный в областях кристалла, отмеченных на плоских катрах на длинах волн 434 и 618 нм (c, d), а также пространственное распределение интесивности ДФВ ФЛ на длинах волн 434, 618 и 706 нм.

люминесценции ответственных ПДЦ другие, но сам факт регистрации ОПИЛ и в этом материале очевиден. В рамках данной работы не предполагалось детально исследовать этот материал. Поэтому ограничимся только констатацией факта, регистрации ОПИЛ не только в ZnSe.

# 3. Диффузионная модель формирования областей с повышенной интенсивностью люминесценции

Для объяснения природы образования областей с повышенной интенсивностью люминесценции (ОПИЛ) была предложена диффузионная модель:

Предполагаем, что рекомбинация неравновесных носителей заряда в легированном образце ZnSe:Fe может идти по следующим каналам: • синяя линия (связанные экситоны);

и 4 примесно-дефектных типа:

- зеленая линия;
- желтая линия;
- красная линия;
- безызлучательно или излучательно, но за пределами регистрируемого диапазона, например, через ионы железа.

Голубая линия детектировалась только в образцах, обработанных по методики HIP. Так как сравнение расчетных по этой модели данных будет идти с CVD-ZnSe:Fe, то влияние этих ПДЦ не рассматривается.

При этом вероятность рекомбинации через желтую и синею линии постоянна во всем объеме образца (за исключением границ зерен, влиянием которых в данном случае пренебрегаем). Данное предположение логично потому, что синяя линия спектра ассоциирована со связанными экситонами исходной решетки ZnSe, которая, очевидно, в большей степени постоянна по объему. Пространственное распределение желтой линии схоже с пространственным распределением синей. Скорее всего, это связано с тем, что центры окраски, отвечающие за эту линию, равно распределены по всему объему.

При легировании железом идет параллельная диффузия еще как минимум двух примесно-дефектных центров (ПДЦ) – "зеленые" и "красные", которые, предположительно, коэффициент диффузии выше, чем у железа. Данными ПДЦ могут быть, к примеру, неконтролируемые примеси, или комплексы собственных точечных дефектов, образующихся на поверхности кристалла, при нанесении пленки железа и отжиге.

Известно, что атомы железа являются конкурирующими каналами рекомбинации неравновесных носителей заряда [20,68]. Также конкурирующими каналами могут быть дополнительные примесно-дефектные центры (ПДЦ), одни из которых приводят к появлению люминесценции "красных" линий ("крас-



Рис. 4.20: Диффузионная модель.

ные" ПДЦ), другие – к люминесценции в диапазоне "зеленых" линий ("зеленые" ПДЦ). На рис. 4.20 показано модельное распределение ионов железа, легированных с поверхности, и предположительное пространственное распределение концентрации "зеленых" и "красных" ПДЦ в предположении что "красные" ПДЦ диффундируют быстрее железа, а "зеленые" – быстрее "красных". Синяя линяя показывает вероятность рекомбинации через связанные экситоны и "желтые" ПДЦ.

На рис. 4.20 в области 0 – 100 мкм (соответствует, например, области I рис. 4.12 концентрация железа больше, чем зеленых и красных дефектов и вероятность рекомбинации через ионы железа выше. Следовательно, люминесценция через остальные каналы минимальна. Предполагается, что железо и ПДЦ диффундируют из бесконечного источника. В этом случае распределение концентрации принимает вид

$$N(x,t) = N_0 \left[ 1 - erf\left(\frac{x}{Dt}\right) \right], \qquad (4.1)$$

где  $N_0$  – концентрация на поверхности, D – коэффициент диффузии, t – время легирования, erf – функция интеграла ошибок.

Как было отмечено ранее, в модели предполагается, что концентрация железа спадает быстрее, чем зеленые и красные ПДЦ, и в виду этого, на некотором расстоянии от поверхности (область R, 100 – 200 мкм, рис. 4.20) начинает доминировать концентрация красных ПДЦ. Следовательно, в этой области начинает доминировать рекомбинация через красные ПДЦ. Коэффициент диффузии зеленых ПДЦ больше, чем у красных, следовательно, после того, как красные спадут, концентрация зеленых дефектов становится больше (область G, 200 – 500 мкм, рис. 4.20) и наблюдается преобладание люминесценции через зеленую линию.

Это приводит к образованию области, I и II рис. 4.12, с повешенной интенсивности люминесценции красной линии параллельной поверхности, с которой шло легирование (т.е. ОПИЛ).

При удалении от поверхности после спада концентрации железа, красных и зеленых ПДЦ наблюдается доминирование желтых ПДЦ, равнораспределенных по объему, и нарастание интенсивности люминесценции синей линии (область Ex, от 500 мкм до края кристалла, рис. 4.20).

Это приводит к образованию области, тождественной, например, области III рис. 4.12, с повешенной интенсивности люминесценции зеленой линии.

Таким образом, в пространственном распределении интенсивности люминесценции наблюдаются 4 характерные области, в которых доминирует:

- 1. Fe (0 100 мкм) безызлучательная или излучательная за пределами диапазона детектирования рекомбинация через ионы железа;
- 2. R (100 200 мкм) рекомбинация через красные ПДЦ и наблюдается область повышенной интенсивности люминесценции красной линии;
- G (200 500 мкм) рекомбинация через зеленые ПДЦ и наблюдается область повышенной интенсивности люминесценции зеленой линии;

 Ех (от 500 мкм до края) – рекомбинация через желтые ПДЦ и связанные экситоны.

Далее оцениваем, может ли это предположение реализоваться на практике и предсказывать характеристики этих областей, в частности рассчитать положение максимумов интенсивности люминесценции в ОПИЛ. Вероятность захвата носителя тем или иным центром прямо пропорциональна произведению его концентрации N(x,t) на его сечение захвата  $\sigma$ 

$$A \sim N(x, t) \cdot \sigma. \tag{4.2}$$

Считаем, что все захваченные зелеными и красными ПДЦ носители рекомбинируют излучательно. Тогда вероятность рекомбинации и, соответственно, интенсивности люминесценции этими ПДЦ будет пропорциональна вероятности захвата. Таким образом, вероятность рекомбинации будет получаться из отношения вероятности захвата носителя центром к сумме вероятностей всех конкурирующих центров.

$$W_G = \frac{A_G}{A_{Fe} + A_G + A_R + A_{Ex}},$$
(4.3)

$$W_r = \frac{A_r}{A_{Fe} + A_G + A_R + A_{Ex}},$$
(4.4)

где  $A_{Fe}$  – вероятность захвата носителя ионами железа,  $A_G$  – вероятность захвата носителя зелеными ПДЦ,  $A_R$  – вероятность захвата носителя красными ПДЦ,  $A_G$  – вероятность захвата решеткой ZnSe и равнораспределенными по объему желтыми ПДЦ.

Выражения 4.3 и 4.4 описывают вероятность рекомбинации (интенсивности люминесценции) через зеленые и красные ПДЦ, соответственно. Из экспериментальных данных, описанных выше, известно, что ОПИЛ имеют хорошо определяемые пространственные максимумы.

Таким образом, если продифференцировать 4.3 и 4.4, то выражение

$$(W_{G,R})' = 0, (4.5)$$

должно обратиться в ноль при определенных значениях *x*. Это позволит рассчитать положение экстремумов зависимостей интенсивности люминесценции ОПИЛ и сравнить их с экспериментальными данными.



Рис. 4.21: Спектры ДФВ ФЛ из I, II и III областей образца ZnSe:Fe, легированного в атмосфере аргона в течение 40 ч. На вставке показаны плоские карты ДФЛ ФЛ на длинах волн 473, 521 и 715 нм, а также обозначены области I, II и III

В предложенной выше модели постулировано, что распределение ПДЦ и образование ОПИЛ имеют диффузионную природу. Следовательно, положения максимумов ОПИЛ ПДЦ должны зависит от времени легирования. Выше отмечалось, что увеличение температуры и времени легирования приводила к увеличению расстояния максимума интенсивности ОПИЛ, от поверхности (или источника) с которой велось легирование. Данный факт соответствует предложенной модели. Для ее подтверждения была синтезирована серия кристаллов CVD-ZnSe:Fe с различным временем отжига (t = 8, 12, 20, 40, 60, 90, 240 ч). Легирование проводилось при температуре 1000°Св атмосфере аргона.

На рис. 4.21 представлены спектры из из I, II и III областей образца ZnSe:Fe, легированного в атмосфере аргона в течение 40 ч. Во всех областях спектр демонстрирует типичное поведение. В нем достаточно четко проявлялись типичные зеленые и желтые полосы спектра, а также слабые по интенсивности красные. Это было типично и для всей указанной выше серии образцов.

На основе описанной выше модели можно предположить, что с увеличением времени отжига ОПИЛ будут сдвигаться в глубину кристалла от поверхности легирования. На рис. 4.22a, b показаны пространственные распределения ДФВ ФЛ на длинах волн зеленой и красной полос. Действительно, ОПИЛ в образце с временем отжига 8 часов, расположен ближе всех к поверхности легирования. Далее, с увеличением времени легирования, ОПИЛ последовательно смещаются в глубь кристаллов.



Рис. 4.22: Пространственное распределение люминесценции на длинах волн зеленой (а) и красной (b) полос спектра. ДФВ ФЛ измерена при комнатной температуре.

На рис. 4.23 показаны экспериментально определенные положения максимумов зеленых (зеленая линия, открытые квадраты) и красных (красная линия, открытые круги) ОПИЛ. Графики имеют разный наклон, следовательно, зеленые и красные линии имеют разную природу. Данный факт подтверждает предположение о совместной с железом диффузии как минимум двух типов ПДЦ с разными коэффициентами диффузии.

Также на рис. 4.23 нанесены, теоретически рассчитанные по описанной выше модели, положения максимумов зеленых (зеленая штрихованная линия, сплошные квадраты) и красных (красная штрихованная линия, сплошные круги) ОПИЛ. Видно, что экспериментальные и теоретические кривые имеют принципиальное согласие, что подтверждает правильность выдвинутой диффузионной модели. Было обнаружено, что система уравнений, при условии, что коэффициенты диффузии зеленых и красных дефектов больше коэффициента диффузии железа, имеет много решений для разного набора значений произведений концентраций железа, зеленых, желтых и красных ПДЦ на сечение захвата ими носителей тока. Кроме того, было обнаружено, что решения системы будут при достаточно широком наборе профилей спада концентраций ПДЦ. В результате, можно считать установленным, что ОПИЛ, обнаруженные в данной работе в кристаллах легированных железом и цинком ZnSe и ZnS, образованы в результате совместной диффузии железа и еще нескольких типов примесно-дефектных центров (ПДЦ).

Установлено, что кристаллы ZnSe, легированные железом в аргоне загрязняются во время процесса легирования как минимум 3 типами ПДЦ: зелеными (с максимумом люминесценции в районе 520 – 540 нм), желтые (с максимумом люминесценции в районе 580 – 600 нм) и красные (люминесцирующие в районе 690 – 720 нм). Зеленые и красные ПДЦ диффундируют вместе с железом из зоны легирования и имеют при температуре 1000°C. Их коэффициенты диффузии больше коэффициента диффузии железа. Коэффициент диффузии зеленых дефектов больше, чем красных. Желтые распределены по всему объему кристалла относительно равномерно.

В настоящее время можно с высокой долей вероятности утверждать, что ОПИЛ являются общим свойством полупроводниковых кристаллов, в которых

есть пространственные градиенты концентраций рекомбинационно-активных ПДЦ. Также можно констатировать, что их экспериментальное наблюдение стало, скорее всего, возможным благодаря использованию для исследования люминесцентных характеристик полупроводников двухфотонной конфокальной микроскопии. Отличия теоретического расчета и эксперимента связаны, скорее всего, с грубостью модели. Ясно, что в ней не учтено достаточное число факторов, которые могут повлиять на результат. Например, влияния механически полированной поверхности; возможность загрязнения ПДЦ, люминесценция которых лежит в ИК диапазоне; влияние преципитатов железа, которые могут образовываться в области с высокой концентрацией железа. Неизвестно степень справедливости предположение о диффузии из бесконечного источника с поверхности и т.д. Кроме того, необходимо существенно улучшить математический анализ: добавить, в частности, расчет формы ОПИЛ; соотношение интенсивностей разных ОПИЛ; расширить спектральный диапазон, в котором регистрируются ОПИЛ и т.д.



Рис. 4.23: Положения максимумов ОПИЛ в зависимости от времени отжига.

#### 4. Монокристаллы Бр-ZnSe:Fe

В работе также исследовались монокристаллы Бр-ZnSe:Fe. Исходные пластины ZnSe, были выращены методом Бриджмана и солегированы во время роста теллуром. Легирование проводилось методом термодиффузии с поверхности. На базе этого материала были получены кристаллы с исключительно высокими концентрациями железа, определяемыми с помощью рентгенофлюорисцентного анализа (РФА), до 14 масс.%. Подробное описание образцов приведено в Главе II.

На рис.4.24 приведены плоские карты люминесценции на длинах волн 473 и 580 нм и спектры люминесценции в диапазоне 440 — 725 нм кристаллов нелегированного железом, но легированного теллуром исходного кристалла ZnSe. Видно, что в кристалле есть крупномасштабные дефекты не ясной природы, но люминесцентные характеристики вне этих дефектов более менее однородны и состоят из синей полосы люминесценции с длинной волны 473 нм и широкой полосы с максимумом в районе 580 — 600 нм и особенностями в спектре (возможно в результате наложения двух линий) в районе 630 нм. Эта линия похожа на линии, которые в [90] связывались с люминесценцией теллура. В дальнейшем будем так же ассоциировать эту линию с теллуром.

На рис. 4.25с и 4.25с приведены карты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), не отожженного и отожженного образцов с концентрациями 14 и 8,5 масс. %, соответственно. Видно, что дефектная структура на СЭМ изображениях практически неотличима. В табл. 3 показано количество железа в точках, отмеченных на рис. 4.25с. Значения концентрации, которые сильно больше остальных, были получены в областях преципитатов. Аналогичные результаты были получены для отожженных образцов. Видно, что концентрации в основной части кристаллов (вне области преципитатов), измеряемые с помощью МРА, существенно меньше измеряемой с помощью РФА интегральной концентрации железа. Так, в случае не отожженного образца с концентрацией железа 3 масс.% (РФА) по данным МРА



Рис. 4.24: Спектры ДФВ ФЛ из различных областей на глубине 150 мкм монокристаллического ZnSe, содержащего Те. А также плоская карта люминесценции на длине волны 473 и 580 нм.

составляла 0, 7-0, 8 масс. %, а в отожженном с концентрацией 1 масс. % (РФА) была на уровне чувствительности МРА. Высокие значения концентрации железа, полученные с полученные с помощью РФА, обусловлены образованием преципитатов железа, которые, естественно, не приводят к образованию ионов двухвалентного железа (Fe<sup>2+</sup>) в решетке кристалла. Тем не менее, концентрации растворенного в решетке железа в этих кристаллах очень велики. Отжиг в цинке приводит к уменьшению концентрации железа, в том числе и растворенного в решетке.

На рис. 4.25а, b и 4.25а, b приведены спектры ДФВ ФЛ (а), полученные из областей, отмеченных на плоских картах (b). В спектрах, полученных из областей, удаленных от поверхности легирования (около 100 мкм), где концентрация железа существенно спала, доминирует синяя полоса и полоса с максимумом 600 нм, ассоциированная с теллуром. Области, расположенные дальше от поверхности легирования, имеют сходные спектры. В области не отожженного кристалла, расположенного на расстоянии 30 мкм (концентрация железа около 1-2 масс. %) от поверхности легирования, люминесценция полностью подав-

лена в видимом диапазоне и, как следствие, не визуализируется на плоской карте. В отожженном кристалле наблюдается люминесценция синей и красной полосы. При этом на плоской карте отчетливо видны двойниковые дефекты и преципитаты, в области которых люминесценция отсутствует.



Рис. 4.25: Спектр, карта и СЭМ изображение не отожженного Бр-ZnSe:Fe.



Рис. 4.26: Спектр, карта и СЭМ изображение отожженного Бр-ZnSe:Fe.

При увеличении расстояния от поверхности легирования в не отожженном образце начинает появляться синяя полоса люминесценции, которая растет. На расстояниях больше 30 – 40 мкм от поверхности появляется также начинает расти широкая линии, максимум которой ближе к поверхности лежит в области 520 нм и затем смещается в область больших длин волн. Такие спектры наблюдались в кристаллах, CVD-ZnSe:Fe с зелеными и красными дефектами. В этих работах предполагалось, что эти дефекты входят в кристаллы в процессе их легирования железом. Визуализация не отожженного кристалла с помощью ДФКМ происходит только в зоне, расположенной от поверхности дальше 50 мкм, в которой отсутствуют преципитаты выявляемые СЭМ. В дальнейшем интенсивности синей и примесных полос начинают расти, и переходят в спектр типичный для нелегированной зоны.

В отожженном образце практически во всей области от поверхности легирования до 50 – 70 мкм спектр люминесценции не меняется и состоит из синей и слабой красной полос. Это зона характеризуется концентрацией железа, примерно, до 1–2 масс. % (РФА). Затем происходит резкий рост синей и примесной полос люминесценции, и спектр становится типичным для нелегированной области.

Полученные результаты позволяют утверждать следующее:

- Значительная часть железа в исследуемых кристаллах находится в форме преципитатов. Концентрация растворенного в решетке ZnSe меньше в три-четыре раза и не превосходит 3 – 4 масс. %. В образцах с концентрацией железа больше 1 масс. % (РФА) образуется большое количество преципитатов, которые декорируют двойниковые дефекты.
- 2. Отжиг в цинке не приводит к качественному улучшению структуры сильнолегированных областей кристаллов. При этом происходит уменьшение концентрации растворенного в объеме кристалла железа, скорее всего, за счет выхода его на поверхность кристаллов или выпадения в преципитаты.
- 3. В результате отжига в цинке в зоне с максимальной концентрацией железа происходит частичное восстановление синей полосы люминесценции. Кроме того, обнаружено подавление люминесценции, ассоциированной с ПДЦ. Схожее поведение наблюдается в аналогичной зоне не отожженного

образца.

Эти результаты позволяют предположить, что отжиг в цинке очищает от ПДЦ, что приводит к частичному восстановлению синей полосы ДФВ ФЛ. Повидимому, концентрация ПДЦ велика в области, примыкающей к поверхности легирования. Возможно, именно в этой области зарождаются ПДЦ: а не на поверхности. При увеличении расстояния от поверхности концентрация ПДЦ, и, соответственно, их влияние на процессы рекомбинации быстро падает, в результате чего эффективность отжига в цинке уменьшается.

В этих кристаллах не удалось зарегистрировать ОПИЛ. Возможно, они пространственно находятся в случае неоттоженных образцов в зоне, где люминесценция подавлена, а в случае отожженных кристаллов ПДЦ, формирующие ОПИЛ, могут взаимодействовать с внедренным в процессе отжига цинком и качественно изменить свои характеристики (как рекомбинационную активность, так и концентрационный профиль). Кроме того, в отличие от других кристаллов, мощная люминесценция теллура может не давать проявиться этому эффекту.

Точка	Расстояние	$C_{Fe}$	Точка	Расстояние	$C_{Fe}$
	(MKM)	(мас. %)		(MKM)	(мас. %)
1	4,036	35,98	12	26,325	1,58
2	6,024	3,62	13	28,132	1,15
3	8,132	24,04	14	30,24	1,38
4	10,181	3,34	15	32,349	27,35
5	12,108	3,74	16	34,337	1,12
6	14,036	2,67	17	36,144	1,12
7	16,084	4,29	18	38,192	1,31
8	18,132	2,35	19	40,421	1,34
9	20,18	2,45	20	42,409	1,14
10	22,229	5,74	21	44,457	1,06
11	24,156	1,28	22	46.372	1,02

Таблица 3: Концентрация железа в образце Бр-ZnSe:Fe.

# Глава V

# Катодолюминесценция ионов Fe<sup>2+</sup> в среднем ИК диапазоне

### 1. Катодолюминесценция – класс 1

Во введении отмечалось, что традиционным источником оптической накачки для ZnSe:Fe<sup>2+</sup>-лазеров стал освоенный в научных лабораториях и применяемый в медицине Er:YAG-лазер, работающий на длине волны  $\lambda = 2,94$  мкм. Высокие импульсные энергии ZnSe:Fe<sup>2+</sup>–лазеров были получены при их накачке излучением HF-лазеров [5,6].

Один из вероятных альтернативных вариантов возбуждения ионов активатора в полупроводниковых матрицах является ударная ионизация (ударное возбуждение [91]) горячими электронами, ускоренными электрическим полем. Такие методы возбуждения изучаются и разрабатываются в люминесцентных источниках света. Данные метод накачки позволяет реализовывать высокий КПД преобразования электрической энергии в световую с высокими коэффициентами усиления [92]. Первым шагом к реализации возможности создания электронной накачки кристаллов ZnSe:Fe<sup>2+</sup> стало исследование ИК излучения в диапазоне 4 – 5 мкм этих кристаллов при облучении потоком электронов с энергиями десятки кэВ, другими словами: исследование катодолюминесценции в ИК диапазоне (КЛ-ИК).

Для исследований КЛ-ИК использовались образцы моно-ZnSe:Fe, CVD-ZnSe:Fe, a также концентрационная серия монокристаллического Бр-ZnSe:Fe ( $C_{Fe} = 0.01 - 14$  масс. %), выращенная методом Бриджмана (класс 2, Глава 2).

Катодолюминесценция возбуждалась импульсной электронной пушкой с энергией ускоренных электронов 36 кВ. Регистрация среднего ИК излучения (3 – 5 мкм) проводилась неохлаждаемым фотодиодом под разними углами. Эксперимент подробно описан в Главе II.

Во всех исследуемых кристаллах ZnSe, легированных железом, наблюдалась
КЛ-ИК. В нелегированных кристаллах ZnSe и легированных марганцем и теллуром КЛ-ИК отсутствовала. Спектр КЛ-ИК кристаллов ZnSeFe<sup>2+</sup>показан на рисунке 5.1. По литературным данным, приведенным в обзоре, данный спектр соответствует излучению, вызываемому переходом электронов с уровня  ${}^{5}T_{2}$  на уровень  ${}^{5}E$  ионов железа в матрице ZnSe при оптическом возбуждении, то есть лазерному переходу этих кристаллов

Данный спектр является типичным для всех исследуемых в данной работе классов образцов  $ZnSe:Fe^{2+}$ . При измерениях при комнатной температуре изменяется интенсивность сигнала, но форма спектра остается неизменной. Изменение параметров импульса потока электронов (время и ток) также влияют только на интенсивность, но не на форму спектра.



Рис. 5.1: Спектры катодолюминесценции ZnSe:Fe<sup>2+</sup>при углах регистрации 45<sup>o</sup>(черная линия) и 90<sup>o</sup>(красная линия). Спектры сняты при азотной температуре.

На рис. 5.1 показаны спектры при разных углах регистрации излучения. Видно, что спектр, снятый при 90°уже, чем при регистрации люминесценции под 45°. Одной из возможных причин сужения спектра является поглощение коротковолновой части катодолюминесценции ионами Fe<sup>2+</sup>. Это происходит изза того, что излучение идет вдоль поверхности, сильнолегированной железом. А в случае 45<sup>°</sup> — излучение выходит с поверхности (глубина проникновения электронов около 5 мкм).



Рис. 5.2: Зависимость нормированного на максимум сигнала люминесценции ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при возбуждении электронным пучком от времени при азотной температуре (a); тот же сигнал в логарифмическом масштабе (b). При временах больше 25 мкс сигнал люминесценции можно описать функцией  $exp(-\frac{t}{\tau})$  с характерным временем  $\tau \approx 35 - 40$  мкс, что показано красной линией на (b).

Исследовались кинетики люминесценции кристалла ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при возбуждении электронным пучком. Импульс пучка имел следующие параметры: прямоугольная форма, длительность – около 100 нс, средний ток – порядка 30 мкА, напряжение – 36 кВ. На рис. 5.2а представлена зависимость от времени сигнала люминесценции ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при температуре 77 К. Кинетика имеет не экспоненциальный характер, что видно из графика, перестроенного в логарифмических координатах на рис. 5.2b. При временах больше 25 мкс сигнал люминесценции можно описать функцией  $exp(-\frac{t}{\tau})$  с характерным временем  $\tau \approx 35 - 40$  мкс. Эта величина близка к значению времени жизни лазерного уровня ионов Fe<sup>2+</sup> в ZnSe, регистрируемому при оптическом возбуждении этих ионов – примерно, 50 - 70 мкс. Однако кинетика спада люминесценции при возбуждении ионов Fe<sup>2+</sup> электронным пучком при азотных температурах существенно отличается от результатов при оптическом возбуждении.



Рис. 5.3: Зависимость нормированного на максимум сигнала люминесценции ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при возбуждении электронным пучком от времени при комнатной температуре (a); тот же сигнал в логарифмическом масштабе (b). Кинетика люминесценции хорошо описывается функцией  $exp(-\frac{t}{\tau})$  со временем  $\tau = 250$  нс, что показано красной линией на (b).

На рис. 5.3а, б показана кинетика люминесценции при комнатной температуре. Зависимость описывается функцией  $exp(-\frac{t}{\tau})$  со временем  $\tau = 250$  нс. Также как и в случае азотных температур, полученное время совпадает с характерными временем при оптической накачке при комнатной температуре ( $\tau = 355$ нс [3]).

## 2. Концентрационная серия – класс 2

На основе кристаллов Бр-ZnSe:Fe была подготовлена концентрационная серия образцов с содержанием железа  $C_{Fe} = 0.01 - 14$  масс. %. Подробное описание образцов приведено в Главе II).

После проведения экспериментов по катодолюминесценции серия отжигалась в Zn, после чего эксперименты были повторены.

На рис. 5.4а показаны кинетики импульсов КЛ-ИК образцов концентрационной серии, снятые при температуре жидкого азота. Видно, что время затухания сильно отличается для образцов с разной концентрацией железа. Образцы с наименьшей концентрацией (0,01 и 0,05 мас.%) имеют время затухания более



Рис. 5.4: Кинетики ИК люминесценции образцов не отожженной (a) и отожженной в атмосфере цинка (b) концентрационной серии, записанные при азотной температуре.

10 мкс и вид кинетики, близкий к рассмотренному выше. При повышении концентрации время уменьшается и для образца 3 мас.% падает почти на порядок  $t \approx 350$  нс.

Такой же тренд наблюдается и в образцах, отожженных в атмосфере цинка (рис. 5.4b): время жизни уменьшается с увеличением концентрации железа. Необходимо отметить, что похожие изменения наблюдались и при исследовании образцов моно- и CVD-ZnSe:Fe, в тех случаях, когда исследовались области кристаллов с максимальной концентрацией железа. На кинетику КЛ-ИК при комнатной температуры влияние концентрации железа обнаружить не удалось. На рис. 5.5 приведены зависимости интенсивности КЛ-ИК от концентрации железа, определенной с помощью РФА для неотоженных и отоженных кристаллов Видно, что интенсивность КЛ-ИК для неотоженных кристаллов немонотонно растет вплоть до концентраций железа, примерно, 0,8 масс. %, а потом начинает спадать. Отжиг в цинке существенно увеличивает интенсивность КЛ-ИК при концентрациях железа более 1 масс. %. Изначально предполагалось, что уменьшение интенсивности ИК-КЛ при концентрациях железа больше 0.8 масс. % связано с возможным ухудшением структуры кристаллов с таким высоким содержанием примесей. Основываясь на этом, увеличение интенсивности КЛик после отжига объяснялось качественным улучшением дефектной структуры образцов.



Рис. 5.5: Концентрационная зависимость интенсивности ИК люминесценции образцов не отожженных и отожженных в атмосфере Zn концентрационной серии. Измерения проводились при азотной температуре.

Однако, как показано в предыдущей Главе, отжиг в цинке не приводит к качественному улучшению структуры сильнолегированных областей кристаллов. В целом, изложенные выше результаты исследования концентрационной серии с помощью ДФКМ позволяют предположить, что спад интенсивности КЛ-ИК при увеличении концентрации железа связан, в первую очередь, не с образованием большого количества преципитатов, а с наличием областях близких к поверхности кристаллов большого числа ПДЦ. Предполагалось, что они образуются либо на поверхности, с которой идет легирование, либо в области, непосредственно к ней прилегающей, и в дальнейшем диффундируют вглубь образца. Образовавшиеся ПДЦ являются конкурирующими с ионами Fe<sup>2+</sup>центрами взаимодействия, как с первичными электронами, так и с генерируемыми ими вторичными.

Отжиг в цинке очищает близкую к поверхности область от этих ПДЦ, что приводит к увеличению интенсивности КЛ-ИК и частичному восстановлению синей полосы ДФВ ФЛ. По-видимому, концентрация этих ПДЦ велика в зоне, примыкающей к поверхности, откуда идет легирование. Возможно, именно эта область, а не поверхность кристалла является местом их зарождения. Как отме-



Рис. 5.6: Предположительная схема зависимости вероятности накачки от концентрации железа.

чалось выше, наибольшая интенсивность наблюдается у образцов с концентрациями 0,5-1,5 мас.%. При этом наблюдается резкий рост интенсивности КЛ при концентрациях железа, снятых с помощью РФА больше 0.05 масс. Возможно, это связано со сменой механизма возбуждения. Предполагается, что работают два механизма возбуждения:

- прямая ионизация Fe<sup>2+</sup> получает энергию напрямую от электрона.
- "каскадный" энергия от горячего электрона передается решетке ZnSe, которая затем переходит к иону Fe<sup>2+</sup> и переводит его в возбужденное состояние.

Очевидно, что время каскадного процесса больше, чем прямой ионизации. При меньших концентрация расстояние между ионами Fe<sup>2+</sup> великом и энергия в основном передается через взаимодействие с решеткой. При увеличении концентрации железа, расстояние между ионами уменьшается и начинает преобладать прямая ионизация, в следствие чего наблюдается увеличение интенсивности люминесценции и уменьшение времени затухания. Таким образом, при высоких концентрациях железа наблюдаемая катодолюминесценция вызвана, в основном, прямым возбуждением ионов активатора горячими электронами. Очистка объёма кристаллов от части ПДЦ во время отжига в атмосфере цинка увеличивает вероятность рассеяния горячих электронов именно на ионах Fe<sup>2+</sup>. Соответственно, это приводит к увеличению интенсивности катодолюминесценции. В то же время образование двойников и большого количества преципитатов ухудшает оптическое качество кристаллов и соответственно ухудшает его оптические характеристики, что в свою очередь приводит к том, что эффективность люминесценции при оптической накачке кристаллов CVD-ZnSe:Fe и моно-ZnSe:Fe была выше. Однако, это только предположение, которое требует дальнейших исследований.

## Заключение

Основные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом:

- 1. Впервые проведены детальные исследования люминисценции селенида и сульфита цинка легированных переходными металлами Fe (Cr) методом двухфотонной конфокальной микроскопии.
- 2. Обнаружено, что в результате легирования Fe (Cr) с помощью термодиффузии в кристаллах ZnSe и ZnS образуются как минимум 3 типа примеснодефектных центров.
- 3. Показано, что легирование кристаллов ZnSe и ZnS железом (хромом) сопровождается формированием протяженных локальных областей шириной сотни микрон, характеризующихся повышенной интенсивностью люминесценции и расположенных параллельно поверхности легирования. Образование этих областей происходит в результате совместной диффузии железа (хрома) и как минимум двух типов примесно-дефектных центров с разными коэффициентами диффузии. Установлено, что данный результат является общим свойством для полупроводников, в которых есть пространственные градиенты концентраций рекомбинационо-активных примеснодефектных центров.
- 4. Обнаружено, что гашение краевой люминесценции в областях с высокой концентрацией железа связано не только с рекомбинацией носителей заряда через ионы железа, но и с загрязнением кристалла примеснодефектными центрами в процессе легирования.
- Создана уникальная установка для исследования люминесценции в среднем ИК диапазоне при облучении материалов пучком электронов с энергией в несколько десятков кэВ.

- 6. Впервые зарегистрирована люминесценция ионов железа в диапазоне 3, 6– 4, 4 мкм в кристаллах селенида цинка при возбуждении пучком горячих электронов при температурах 77 К и 300 К. Показано, что данный эффект соответствует переходу электрона с уровня <sup>5</sup>T<sub>2</sub> на уровень <sup>5</sup>E иона Fe<sup>2+</sup>, обеспечивающему лазерную генерацию при оптической накачке.
- 7. Проведены детальные исследования интенсивности и кинетики обнаруженной ИК катодолюминесценции в кристаллах ZnSe:Fe в диапазоне концентраций примеси железа от 0,01 до 14 масс. % при температурах 77 и 300 К. Подробно исследовано влияние отжига исследуемых образцов в атмосфере цинка на параметры излучения.
- 8. Обнаружено, что отжиг в атмосфере цинка приводит к регенерации люминесценции ионов Fe<sup>2+</sup>, возбуждаемой горячими электронами в кристаллах ZnSe, легированных Fe выше предела растворимости. Показано, что загрязнение кристаллов в процессе легирования различными примеснодефектными центрами оказывает большее влияние на эффективность возбуждения ионов Fe<sup>2+</sup>в ZnSe:Fe пучком горячих электронов, чем наличие крупных структурных дефектов.
- 9. Установлено, что наибольшую эффективность возбуждения ионов Fe<sup>2+</sup>с помощью горячих электронов показывают структуры с интегральной концентрацией железа 1 − 3 масс.%, а также образцы с концентрацией растворенного в решетке железа 0, 1 − 0, 2 масс.%, дополнительно прошедшие частичную очистку от примесно-дефектными центров с помощью отжига в газообразном цинке.
- 10. Впервые обнаружен эффект концентрационного тушения времени жизни электрона на уровне <sup>5</sup>T<sub>2</sub> иона Fe<sup>2+</sup>в кристалле ZnSe:Fe при температуре 77 К. Механизмы возникновения данного эффекта и аномальной кинетики импульса ИК катодолюминесценции требуют дальнейших исследований.

В заключение автор выражает благодарность своему научному руководите-

лю Виктору Петровичу Калинушкину за постановку интересных научных задач, помощь в планировании, проведении и обсуждении результатов исследований по теме диссертации; Олегу Венедиктовичу Уварову, Михаилу Ивановичу Студеникину, Кириллу Всеволодовичу Чижу, Сергею Александровичу Миронову и Михаилу Васильевичу Чукичеву за помощь в проведении экспериментальной части работы; Николаю Николаевичу Ильичеву и Владимиру Артуровичу Юрьеву за продуктивные обсуждения результатов, а также своей семье за мотивацию и поддержку.

## Список литературы

- [1] Adams J., Bibeau C., Page R., Krol D., Furu L., Payne S. 4.0–4.5-μm lasing of Fe:ZnSe below 180 k, a new mid-infrared laser material // Optics Letters. 1999. v. 24, no. 23. pp. 1720–1722.
- [2] Kernal J., Fedorov V., Gallian A., Mirov S., Badikov V. 3.9–4.8 μm gainswitched lasing of fe: Znse at room temperature // Optics Express. - 2005. v. 13, no. 26. - pp. 10608–10615.
- [3] Акимов, В. А., Воронов, А. А., Козловский, В. И., Коростелин, Ю. В., Ландман, А. И., Подмарьков, Ю. П., Фролов, М. П. Эффективная лазерная генерация кристалла Fe2+:ZnSe при комнатной температуре // Квантовая электроника. — 2006. — v. 36, по. 4. — pp. 299–301.
- [4] Ильичев, Н. Н., Данилов, В. П., Калинушкин, В. П., Студеникин, М. И., Шапкин, П. В., Насибов, А. С. Суперлюминесцентный ИК излучатель на кристалле ZnSe:Fe2+, работающий при комнатной температуре // Квантовая электроника. — 2008. — v. 38, по. 2. — pp. 95–96.
- [5] Великанов, С. Д., Данилов, В. П., Захаров, Н. Г., Ильичев, Н. Н., Казанцев, С. Ю., Калинушкин, В. П., Кононов, И. Г., Насибов, А. С., Студеникин, М. И., Пашинин, П. П., Фирсов, К. Н., Шапкин, П. В., Щуров, В. В. Лазер на кристалле ZnSe:Fe2+ с накачкой излучением нецепного электроразрядного hf-лазера при комнатной температуре // Квантовая электроника. — 2014. — v. 44, по. 2. — pp. 141–144.
- [6] Великанов, С. Д., Зарецкий, Н. А., Зотов, Е. А., Казанцев, С. Ю., Кононов, И. Г>, Коростелин, Ю. В., Манешкин, А. А>, Фирсов, К. Н., Фролов, М. П., Юткин, И. М. Лазер на ZnSe:Fe2+ с энергией излучения 1.2 Дж при комнатной температуре // Квантовая электроника. — 2016. v. 46, no. 1. — pp. 11–12.

- [7] Myoung N., Martyshkin D. V., Fedorov V. V., Mirov S. B. Mid-IR lasing of iron-cobalt co-doped ZnS (Se) crystals via Co-Fe energy transfer // Journal of Luminescence. - 2013. - v. 133. - pp. 257-261.
- [8] Kozlovsky V., Frolov M., Korostelin Y. V., Skasyrsky Y. K. Nanosecond-pulsed rt-operating at<sup>~</sup> 4 μm Fe: ZnSe laser pumped inside the cavity of a LD sidepumped Er:YLF laser // Optics express. - 2018. - v. 26, no. 19. - pp. 24497– 24505.
- [9] Dai S., Feng G., Zhang H., Ning S., Xiao Y., Zhou S. 4.24 μm mid-infrared laser based on a single Fe 2+-doped ZnSe microcrystal // Optics letters.— 2018.— v. 43, no. 3.— pp. 411–414.
- [10] Low W., Weger M. Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. i. theory // Physical Review. — 1960. — v. 118, no. 5. — p. 1119.
- [11] Vallin J., Slack G., Roberts S., Hughes A. Infrared absorption in some ii-vi compounds doped with cr // Physical Review B. 1970. v. 2, no. 11. p. 4313.
- [12] Weakliem H. A. Optical spectra of ni2+, co2+, and cu2+ in tetrahedral sites in crystals // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — v. 36, no. 8. pp. 2117–2140.
- [13] Grebe G., Schulz H.-J. Luminescence of cr2+ centres and related optical interactions involving crystal field levels of chromium ions in zinc sulfide // Zeitschrift für Naturforschung A. - 1974. - v. 29, no. 12. - pp. 1803–1819.
- [14] Slack G., Ham F., Chrenko R. Optical absorption of tetrahedral fe 2+(3 d 6) in cubic ZnS, CdTe, and MgAl<sub>2</sub>o<sub>4</sub> // Physical Review. 1966. v. 152, no. 1. p. 376.
- [15] Renz R., Schulz H.-J. The decay of infrared luminescence in II-VI compound semiconductors doped by 3d transition elements // Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1983. - v. 16, no. 24. - p. 4917.

- [16] DeLoach L. D., Page R. H., Wilke G. D., Payne S. A., Krupke W. F. Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media // IEEE Journal of Quantum Electronics. - 1996. - v. 32, no. 6. - pp. 885–895.
- [17] Mualin O., Vogel E., De Orúe M., Martinelli L., Bevilacqua G., Schulz H.-J. Two-mode Jahn-Teller effect in the absorption spectra of Fe 2+ in II-VI and III-V semiconductors // Physical Review B. - 2001. - v. 65, no. 3. - p. 035211.
- [18] Goetz G., Zimmermann H., Schulz H.-J. Jahn-Teller interaction at Cr 2+(d
  4) centres in tetrahedrally coordinated II–VI lattices studied by optical spectroscopy // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. 1993. v. 91, no. 4. pp. 429-436.
- [19] Rablau C., Ndap J.-O., Ma X., Burger A., Giles N. Absorption and photoluminescence spectroscopy of diffusion-doped ZnSe:Cr 2+ // Journal of electronic materials. - 1999. - v. 28, no. 6. - p. 678.
- [20] Surma M., Godlewski M., Surkova T. Iron and chromium impurities in ZnSe as centers of nonradiative recombination // Physical Review B. 1994. v. 50, no. 12. p. 8319.
- [21] Page R. H., Schaffers K. I., DeLoach L. D., Wilke G. D., Patel F. D., Tassano J. B., Payne S. A., Krupke W. F., Chen K.-T., Burger A. Cr<sup>2+</sup>-doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1997. — v. 33, no. 4. — pp. 609–619.
- [22] Mirov S. B., Moskalev I. S., Vasilyev S., Smolski V., Fedorov V. V., Martyshkin D., Peppers J., Mirov M., Dergachev A., Gapontsev V. Frontiers of mid-IR lasers based on transition metal doped chalcogenides // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. - 2018. - v. 24, no. 5. - pp. 1-29.

- [23] Malyarevich A., Yumashev K. Saturable absorbers based on tetrahedrally coordinated transition-metal ions in crystals // Journal of Applied Spectroscopy. — 2009. — v. 76, no. 1. — pp. 1–43.
- [24] Klein P., Furneaux J., Henry R. Laser oscillation at 3.53 μm from Fe2+ in n-InP:Fe // Applied Physics Letters. - 1983. - v. 42, no. 8. - pp. 638-640.
- [25] Il'ichev N., Shapkin P., Kulevsky L., Gulyamova E., Nasibov A. Nonlinear transmittance of ZnSe:Fe 2+ crystal at a wavelength of 2.92 μm // Laser physics. - 2007. - v. 17, no. 2. - pp. 130–133.
- [26] Myoung N., Martyshkin D. V., Fedorov V. V., Mirov S. B. Energy scaling of 4.3 μm room temperature fe: Znse laser // Optics Letters. 2011. v. 36, no. 1. pp. 94-96.
- [27] Mirov S. B., Fedorov V., Martyshkin D., Moskalev I., Mirov M., Gapontsev V.
  Progress in mid-IR Cr 2+ and Fe 2+ doped II-VI materials and lasers // Optical Materials Express. - 2011. - v. 1, no. 5. - pp. 898-910.
- [28] Kozlovsky V., Akimov V., Frolov M., Korostelin Y. V., Landman A., Martovitsky V., Mislavskii V., Podmar'kov Y. P., Skasyrsky Y. K., Voronov A. Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II–VI compound crystals grown from vapor phase // physica status solidi (b). 2010. v. 247, no. 6. pp. 1553–1556.
- [29] Frolov M., Korostelin Y. V., Kozlovsky V., Mislavskii V., Podmar'kov Y. P., Savinova S., Skasyrsky Y. K. Study of a 2-J pulsed fe: Znse 4-μm laser // Laser Physics Letters. - 2013. - v. 10, no. 12. - p. 125001.
- [30] Великанов, С. Д., Гаранин, С. Г., Домажиров, А. П., Ефанов, В. М., Ефанов, М. В., Казанцев, С. Ю., Кодола, Б. Е., Комаров, Ю. Н., Кононов, И. Г., Подлесных, С. В., Сивачева, А. А., Фирсовс, К. Н., Щурова, В. В., Ярин, П. М. Мощный электроразрядный НF-лазер с твердотельным

генератором накачки // *Квантовая электроника.* — 2010. — v. 40, no. 5. — pp. 393–396.

- [31] Firsov K., Gavrishchuk E., Kazantsev S. Y., Kononov I., Rodin S. Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe2+ laser at room temperature // Laser Physics Letters. - 2014. - v. 11, no. 8. - p. 085001.
- [32] Гаврищук, Е. М., Иконников, В. Б., Казанцев, С. Ю., Кононов, И. Г., Родин, С. А., Савин, Д. В., Тимофеева, Н. А., Фирсов, К. Н. Масштабирование энергетических характеристик лазера на поликристалле ZnSe:Fe<sup>2+</sup> при комнатной температуре // Квантовая электроника. — 2015. — v. 45, no. 9. — pp. 823–827.
- [33] Савин, Д. В., Гаврищук, Е. М., Иконников, В. Б., Еремейкин, О. Н., Егоров, А. С. Генерация лазера на поликристаллическом Cr 2+: ZnSe с нелегированными торцами // Квантовая электроника. — 2015. — v. 45, по. 1. — pp. 8–10.
- [34] Avetisov R., Balabanov S., Firsov K., Gavrishchuk E., Gladilin A., Ikonnikov V., Kalinushkin V., Kazantsev S. Y., Kononov I., Zykova M. et al. Hotpressed production and laser properties of ZnSe:Fe2+ // Journal of Crystal Growth. - 2018. - v. 491. - pp. 36-41.
- [35] Болтакс, Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.— "Наука"Ленингр. отд-ние, 1972.
- [36] *Кашкаров*, *П.К.* Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах // *Физика*. 1999. по. 1.
- [37] Rong F., Barry W., Donegan J., Watkins G. Vacancies, interstitials, and close Frenkel pairs on the zinc sublattice of ZnSe // Physical Review B. - 1996. v. 54, no. 11. - p. 7779.

- [38] Rong F., Watkins G. Observation by optically detected magnetic resonance of frenkel pairs in irradiated ZnSe // Physical review letters. - 1986. - v. 56, no. 21. - p. 2310.
- [39] Davies J. Optically-detected magnetic resonance and its applications // Contemporary Physics. - 1976. - v. 17, no. 3. - pp. 275–294.
- [40] Cavenett B. Optically detected magnetic resonance (ODMR) investigations of recombination processes in semiconductors // Advances in Physics. - 1981. v. 30, no. 4. - pp. 475-538.
- [41] Ohkawa K., Mitsuyu T., Yamazaki O. Characteristics of Cl-doped ZnSe layers grown by molecular-beam epitaxy // Journal of applied physics. — 1987. v. 62, no. 8. — pp. 3216–3221.
- [42] Shirakawa Y., Kukimoto H. Near-band-edge photoluminescence in ZnSe grown from indium solution // Journal of Applied Physics. — 1980. — v. 51, no. 4. pp. 2014–2019.
- [43] Ivanova G., Nedeoglo D., Negeoglo N., Sirkeli V., Tiginyanu I., Ursaki V. Interaction of intrinsic defects with impurities in Al doped ZnSe single crystals // Journal of applied physics. - 2007. - v. 101, no. 6. - p. 063543.
- [44] Болбошенко, В.З., Иванова, Г.Н., Калмыкова, И. Влияние меди на спектры излучения кристаллов ZnSe // ФТП. — 1990. — v. 24. — pp. 1929–1933.
- [45] Kato H., Udono H., Kikuma I. Growth and characterization of Br-doped ZnSe single crystals grown by a vertical sublimation method // Journal of crystal growth. - 2001. - v. 229, no. 1-4. - pp. 79–86.
- [46] Ницук, Ю.А., Ваксман, Ю.Ф., Яцун, В.В. Исследование примесной фотопроводимости и люминесценции в кристаллах ZnSe:Ni в видимой области спектра // Физика и техника полупроводников. — 2012. — v. 46, no. 10. — pp. 1288–1293.

- [47] Ваксман, Ю.Ф., Ницук, Ю.А., Яцун, В.В., Насибов, А.С., Шапкин, П.В. Получение и оптические свойства кристаллов znse: Ni // Физика и техника полупроводников. — 2010. — v. 44, по. 2. — pp. 149–153.
- [48] *Ваксман, Ю.Ф.* Излучательная рекомбинация в монокристаллах селенида цинка, активированных кислородом // *Физика и техника* полупроводников. 1995. v. 29, no. 2. pp. 346–348.
- [49] Robbins D., Dean P., Glasper J., Bishop S. New high-energy luminescence bands from Co2+ in ZnSe // Solid State Communications. 1980. v. 36, no. 1. pp. 61-67.
- [50] Nazarov M. Cathodoluminescence defectoscopy of ZnS and ZnSe crystals // Materials Science and Engineering: B. - 2002. - v. 91. - pp. 349-352.
- [51] Вавилов, В.С., Клюканов, А.А., Сушкевич, К.Д., Чукичев, М.В., Резванов, P.P., Сушкевич, Е.К. Катодолюминесценция кристаллов ZnSe (Bi): Al // Физика твердого тела. — 1997. — v. 39, по. 9. — pp. 1526–1531.
- [52] Park Y., Geesner C., Shin B. Yellow-light-emitting ZnSe diode // Applied Physics Letters. - 1972. - v. 21, no. 12. - pp. 567-569.
- [53] Yamaguchi M., Yamamoto A., Kondo M. Photoluminescence of ZnSe single crystals diffused with a group-III element // Journal of Applied Physics. – 1977. – v. 48, no. 12. – pp. 5237–5244.
- [54] Merz J., Nassau K., Shiever J. Pair spectra and the shallow acceptors in ZnSe // Physical Review B. - 1973. - v. 8, no. 4. - p. 1444.
- [55] Stringfellow G. B., Bube R. H. Photoelectronic properties of ZnSe crystals // Physical Review. - 1968. - v. 171, no. 3. - p. 903.
- [56] Godlewski M., Lamb W., Cavenett B. ODMR investigations of recombination processes in ZnSe:Cu // Solid State Communications. - 1981. - v. 39, no. 4. pp. 595-599.

- [57] Горн, И.А., Мартынов, В.Н., Волкова, Е.С., Гринев, В.И. Фотолюминесценция и фото-ЭПР высокочистого селенида цинка, облученного электронами // Физика и техника полупроводников. — 1990.
- [58] Kulp B., Detweiler R. Threshold for electron radiation damage in ZnSe // Physical Review. - 1963. - v. 129, no. 6. - p. 2422.
- [59] Rosa A., Streetman B. G. Photoluminescence of sodium-implanted zinc selenide // Journal of Luminescence. — 1975. — v. 10, no. 4. — pp. 211–219.
- [60] Park Y. Reply to"comment onp-type conduction in li-doped ZnSe" // Applied Physics Letters. - 1971. - v. 19, no. 4. - pp. 85–85.
- [61] Иванова, Г.Н., Касиян, В.А., Недеогло, Д.Д. Фотолюминесценция кристаллов n-ZnSe, легированных донорной и акцепторной примесями из солевого расплава LiCl // Физика и техника полупроводников. — 1997. v. 31, no. 11. — pp. 1327–1331.
- [62] Suyver J., Wuister S., Kelly J., Meijerink A. Luminescence of nanocrystalline ZnSe:Mn2+ // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2000. - v. 2, no. 23. pp. 5445-5448.
- [63] Waldmann H., Benecke C., Busse W., Gumlich H.-E., Krost A. The luminescence of the semimagnetic semiconductor  $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Mn}_x\operatorname{Se}$  // Semiconductor science and technology. 1989. v. 4, no. 2. p. 71.
- [64] Crabtree D. Luminescence, optical absorption, and ESR of ZnS-Se:Mn // physica status solidi (a). - 1974. - v. 22, no. 2. - pp. 543-552.
- [65] Baltramiejūnas R., Ryzhikov V., Gavryushin V., Kazlauskas A., Račiukaitis G., Silin V., Juodžbalis D., Stepankevičius V. Luminescent and nonlinear spectroscopy of recombination centers in isovalent doped ZnSe:Te crystals // Journal of luminescence. - 1992. - v. 52, no. 1-4. - pp. 71-81.

- [66] Иванова, Г.Н., Касиян, В.А., Недеогло, Д.Д., Опря, С.В. Влияние способа легирования кристаллов n-ZnSe медью на структуру центров свечения длинноволновой люминесценции // Физика и техника полупроводников. — 1998. — v. 32, no. 2. — pp. 171–177.
- [67] Морозова, Н.К., Каретников, И.А., Блинов, В.В., Гаврищук, Е.М. Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe // Физика и техника полупроводников. — 2001. — т. 35, № 1. с. 25–33.
- [68] Kulyuk L., Laiho R., Lashkul A., Lähderanta E., Nedeoglo D., Nedeoglo N., Radevici I., Siminel A., Sirkeli V., Sushkevich K. Magnetic and luminescent properties of iron-doped ZnSe crystals // Physica B: Condensed Matter. — 2010. — v. 405, no. 20. — pp. 4330–4334.
- [69] Surma M., Godlewski M., Surkova T. Fe<sup>^</sup> 2<sup>+</sup>-> fe<sup>^</sup> 3<sup>+</sup> ionization transition in ZnSe // ACTA PHYSICA POLONICA SERIES A. - 1993. - v. 84. pp. 547-547.
- [70] Tabei M., Shionoya S., Ohmatsu H. Mechanism of the killer effect of iron-group ions on the green luminescence in ZnS: Cu, Al phosphors // Japanese Journal of Applied Physics. - 1975. - v. 14, no. 2. - p. 240.
- [71] O'Donnell K., Lee K., Watkins G. An ODMR study of a luminescence excitation process in ZnSe:Fe // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1983. v. 16, no. 20. p. L723.
- [72] *Недеогло, Д. Д., Симашкевич, А. В.* Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Штиинца, 1984.
- [73] Fischer A. Techniques for melt-growth of luminescent semiconductor crystals under pressure // Journal of the Electrochemical Society. - 1970. - v. 117, no. 2. - pp. 41C-47C.

- [74] Narita K., Watanabe H., Wada M. Melting points of II-VI compounds under argon pressure // Japanese Journal of Applied Physics. — 1970. — v. 9, no. 10. p. 1278.
- [75] Korostelin Y. V., Kozlovsky V., Nasibov A., Shapkin P. Vapour growth and characterization of bulk ZnSe single crystals // Journal of crystal growth. — 1996. — v. 161, no. 1-4. — pp. 51–59.
- [76] Korostelin Y. V., Kozlovsky V., Nasibov A., Shapkin P. Vapour growth and doping of ZnSe single crystals // Journal of crystal growth. - 1999. - v. 197, no. 3. - pp. 449-454.
- [77] Ваксман, Ю.Ф., Ницук, Ю.А., Яцун, В.В., Насибов, А.С., Шапкин, П.В. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. — 2010. — т. 44, № 4. — с. 463–466.
- [78] Савин, Д. В., Гаврищук, Е. М., Иконников, В. Б., Еремейкин, О. Н., Егоров, А. С. Генерация лазера на поликристаллическом Cr2+:ZnSe с нелегированными торцами // Квантовая электроника. — 2015. — v. 45, по. 1. — pp. 8–10.
- [79] https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/ confocal-microscopes.html.
- [80] Torizawa M., Kawata Y. Two-photon-induced laser annealing for enhancement of photoluminescence intensity in ZnSe crystal // Optics letters. 2007. v. 32, no. 22. pp. 3327–3329.
- [81] Gaury B., Haney P. M. Probing surface recombination velocities in semiconductors using two-photon microscopy // Journal of applied physics. - 2016. v. 119, no. 12. - p. 125105.
- [82] Tanuma R., Nagano M., Kamata I., Tsuchida H. Three-dimensional imaging and tilt-angle analysis of dislocations in 4H-SiC by two-photon-excited band-

edge photoluminescence // Applied Physics Express. — 2014. — v. 7, no. 12. — p. 121303.

- [83] De Grauw C., Frederix P., Gerritsen H. Aberrations and penetration in indepth confocal and two-photon-excitation microscopy // Confocal and Two-Photon Microscopy: Foundations, Applications, and Advances. Wiley-Liss, Inc. - 2002. - pp. 153-169.
- [84] Krivobok V., Nikolaev S., Chentsov S., Onishchenko E., Pruchkina A., Bagaev V., Silina A., Smirnova N. Two types of isolated (quantum) emitters related to dislocations in crystalline CdZnTe // Journal of Luminescence. – 2018. – v. 200. – pp. 240–247.
- [85] Firsov K., Gavrishchuk E., Ikonnikov V., Kazantsev S. Y., Kononov I., Rodin S., Savin D., TimoFeeva N. High-energy room-temperature Fe2+:ZnS laser // Laser Physics Letters. - 2015. - v. 13, no. 1. - p. 015001.
- [86] Махний, В.П., Слетов, М.М., Ткаченко, И.В. Зеленая люминесценция диффузионных слоев селенида цинка // Журнал технической физики. — 2004. — т. 74, № 6. — с. 137–138.
- [87] Гаврищук, Е.М., Гладилин, А.А., Данилов, В.П., Иконников, В.Б., Рябова, Калинушкин, В.П., H.H.,*A*.*B*., Студеникин, Ильичев, М.И., Тимофеева, Н.А., Уваров, О.В., Чапнин, В. А. Исследование распределения центров люминесценции внутри объема исходных легированных железом хромом поликристаллов CVD-ZnSe И И методом двухфотонной конфокальной микроскопии // Неорганические материалы. — 2016. — v. 52, no. 11. — pp. 1180–1187.
- [88] Gladilin A. A., Ilichev N. N., Kalinushkin V. P., Studenikin M. I., Uvarov O. V., Chapnin V. A., Tumorin V. V., Novikov G. G. Study of the effect of doping with iron on the luminescence of zinc-selenide single crystals // Semiconductors. - 2019. - v. 53, no. 1. - pp. 1-8.

- [89] Балабанов, С.С., Гаврищук, Е.М., Гладилин, А.А., Иконников, В.Б., Ильичев, Н.Н., Калинушкин, В.П., Миронов, С.А., Савин, Д.В., Студеникин, М.И., Тимофеева, Н.А., Уваров, O.B.,Чапнин, В.А. Пространственное распределение примесно-дефектных центров В легированном железом поликристаллическом // селениде цинка *Неорганические материалы.* — 2019. — v. 55, по. 5. — pp. 459–468.
- [90] Yao T., Kato M., Davies J., Tanino H. Photoluminescence of excitons bound at Te isoelectronic traps in ZnSe // Journal of Crystal Growth. - 1988. - v. 86, no. 1-4. - pp. 552–557.
- [91] Allen J. Impact processes in electroluminescence // Journal of luminescence. –
   1991. v. 48. pp. 18–22.
- [92] Власенко, Н.А., Пухлий, Ж.А. Создание инверсной населенности в твердых телах путем ударного возбуждения примеси // Пиъсма в ЖЭТФ.