

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ В ПАРАХ ЦИНКА  
НА МИКРОСТРУКТУРУ И АКТИВАТОРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ZnSe : Fe

© 2019 г. В. П. Калинушкин<sup>1,\*</sup>, В. В. Клечковская<sup>2,\*\*</sup>, Ю. В. Клевков<sup>3</sup>, М. В. Чукичев<sup>4</sup>,  
Р. Р. Резванов<sup>5</sup>, Н. Н. Ильичев<sup>1</sup>, А. С. Орехов<sup>2</sup>, О. В. Уваров<sup>1</sup>, С. А. Миронов<sup>1</sup>,  
А. А. Гладилин<sup>1</sup>, В. А. Чапнин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Физический институт РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>5</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”,  
Москва, Россия

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

\*\*E-mail: klechvv@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

После доработки 30.05.2018 г.

Принята к публикации 05.06.2018 г.

Исследовано влияние термообработки в парах цинка на стехиометрию, дефектно-примесную структуру и активаторную катодолюминесценцию ZnSe, легированного железом методом термодиффузии. Широким набором методов измерений установлено, с одной стороны, увеличение размеров выделений, в которых падает интенсивность краевой люминесценции, с другой стороны, имеют место улучшение стехиометрии и увеличение интенсивности люминесценции интегрально, а также рост интенсивности активаторной люминесценции. Полученные результаты согласуются с общим подходом к механизму влияния термообработки на свойства легированного ZnSe.

DOI: 10.1134/S0023476118060152

ВВЕДЕНИЕ

Селенид цинка, легированный железом, широко используется для создания твердотельных лазеров для спектрального диапазона 3.5–5 мкм [1–5], работающих при комнатной температуре. В последнее время достигнуты достаточно высокие генерационные характеристики лазеров ZnSe : Fe при оптической накачке Er : YAG лазерами и газоразрядными лазерами на фториде водорода [3–5]. Однако создание малогабаритных лазерных систем с использованием таких методов накачки в настоящее время сдерживается большими габаритами и весом используемых систем возбуждения. В последние годы идет поиск других путей создания инверсной населенности ионов железа, например потоком электронов с энергией несколько десятков килоэлектронвольт (катодолюминесценция) или электрическим возбуждением. Реализация такого подхода требует изучения влияния на микроструктуру и дефектно-примесный состав ZnSe : Fe режимов термообработок, которые позволили бы сформировать необходимые для решения этой задачи структуры ZnSe : Fe. В данной работе исследовано влияние

термообработки в парах цинка на дефектно-примесную структуру, стехиометрию и активаторную катодолюминесценцию ZnSe, легированного диффузией Fe из порошка железа. При этом температурный режим целесообразно выбирать ниже температуры диффузионного легирования материала с целью уменьшения концентрации собственных точечных дефектов, повышения структурного совершенства при сохранении возможности формирования лазерных структур.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для исследования материала на всех стадиях технологического цикла использовался в разных вариантах набор методик, включающий в себя дифракцию обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДРМА), рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию (РФС), катодолюминесценцию (КЛ), оптическое поглощение (450–4000 нм), растровую электронную микроскопию (РЭМ), а также менее известную двухфотонную конфокальную люминесцентную микроскопию (ДКЛМ).

Рассмотрим подробнее режимы измерения КЛ как потенциального метода возбуждения лазера, а также особенности и возможности метода ДКЛМ.

Катодолюминесценция кристаллов возбуждалась импульсной электронной пушкой при энергии электронов 36 кэВ, средняя глубина проникновения электронов в образец ZnSe : Fe составляла  $\sim 4$  мкм. Учитывая, что при исследовании ток пучка электронов в импульсе варьировался в диапазоне от 0.01 до 0.2 А, а диаметр пучка составлял 5 мм, средняя скорость генерации электронно-дырочных пар в возбуждаемом слое составляла  $10^{24}$ – $10^{26}$  пар  $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$  (с учетом длительности импульса  $\sim 100$  нс, генерировалось  $\sim 10^{17}$ – $10^{19}$  пар  $\text{см}^{-3}$ ). Облучение электронами и наблюдение люминесценции проводилось под углом  $45^\circ$  к поверхности образца. Излучение КЛ выводилось из камеры через окно из  $\text{CaF}_2$  и фокусировалось двухлинзовым  $\text{CaF}_2$ -коллиматором на входное окно приемника PDMM42NB со спектральной областью чувствительности 2.9–5.2 мкм (производство ООО “ИОФФЕЛЕД”). Таким образом, в этой спектральной области регистрировалось все излучение. Использование спектрометра позволяло исследовать люминесценцию в желаемом диапазоне этой области. Приемник и усилитель на интегральной схеме имеют временное разрешение не хуже, чем 20 нс. Наблюдения формы импульса КЛ проводились с помощью осциллографа марки TektronixTDS-2014B. Интенсивность КЛ определялась по максимуму сигнала на осциллографе.

Метод ДКЛМ дает возможность регистрировать спектры люминесценции не только в приповерхностном слое, но и в объеме исследуемого образца, т.е. снимать 2D- и 3D-карты люминесценции. Для этого использовалась стандартная схема эксперимента: излучение возбуждающего лазера фокусировалось в определенную область кристалла и проводилось сканирование по плоскости. При этом регистрировалась люминесценция области, в которой происходит генерация носителей, с разложением по спектру. В результате получался набор 2D-карт люминесценции с определенной длиной волны от области кристалла, имеющей форму, близкую к прямоугольному параллелепипеду с квадратным основанием со стороной  $\sim 1$  мм и толщиной в несколько микрометров. Использование техники и математического обеспечения конфокальной микроскопии позволяет за несколько минут получать 3D-карты краевой и примесно-дефектной люминесценции до глубин 1 мм с пространственным разрешением в несколько микрометров и проводить обработку массивов полученной информации [8–10].

Исходный монокристаллический ZnSe для диффузионного легирования железом выращивался газофазным методом. Кристаллическая

структура исходного материала, исследованная методом ДОРЭ, соответствовала кубической фазе ZnSe (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) с параметром решетки  $a = 5.668 \text{ \AA}$ . Анализ разориентации дифракционных картин от различных областей исходных кристаллов подтвердил их монокристалличность. ЭДРМА исходного материала не выявил наличия фоновых примесей в пределах чувствительности методики. Соотношение Zn : Se – 1 : 1 в атомных процентах в исходном материале соответствует в рамках погрешности измерений определенной степени его стехиометричности.

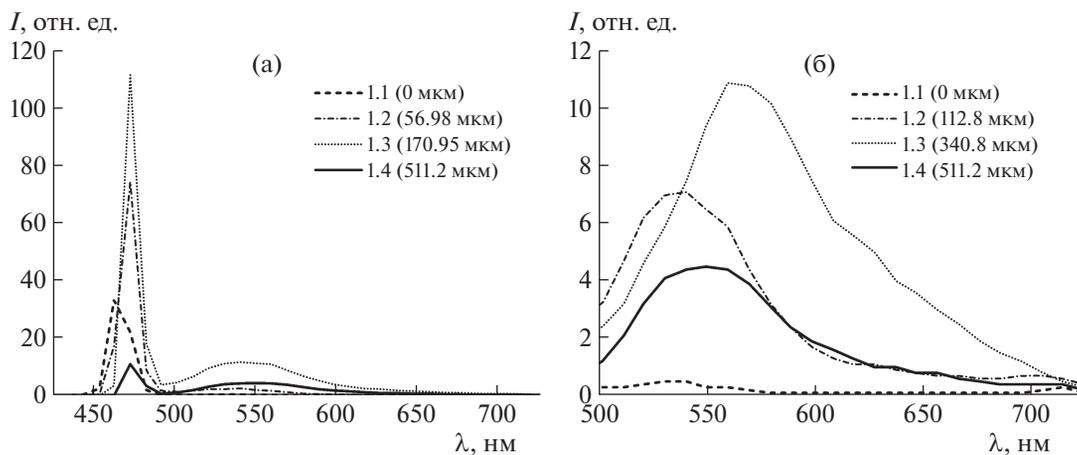
Легирование образцов ZnSe (пластины размером  $10 \times 5 \times 2$  мм) проводилось методом диффузии в кварцевых ампулах из порошка железа с добавлением порошка ZnSe и Zn при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 110 ч.

Для проведения отжига в парах цинка образцы ZnSe : Fe и соответствующие навески металлического цинка загружались в кварцевые ампулы, которые откачивались до остаточного давления  $5 \times 10^{-5}$  торр и запаивались. Отжиг образца ZnSe : Fe в парах Zn проводился в горизонтальной двухзонной печи при температуре  $825^\circ\text{C}$ . Давление паров цинка в ампуле создавалось нагревом пространственно отделенного от образца резервуара с цинком до температуры  $650^\circ\text{C}$  ( $P \approx 5$ – $10$  торр). Время термообработки 100 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование ZnSe : Fe методами ЭДРМА и РФС показало концентрацию железа в приповерхностной области кристалла на уровне нескольких десятых атомных процентов. Исследования с помощью ЭДРМА по сколу образца показали, что концентрация Fe уменьшается по мере увеличения расстояния от поверхности (что соответствует способу легирования). Оптическое поглощение в области 3–5 мкм дало среднюю концентрацию железа на уровне  $10^{18}$ – $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Такие величины типичны для используемых в экспериментах по исследованию генерационных характеристик кристаллов ZnSe : Fe с оптической накачкой ионов железа.

Данные ДКЛМ исходного образца ZnSe : Fe приведены на рис. 1, 2а. На рис. 1 показаны спектры люминесценции в диапазонах 420–700 нм для разных областей этого кристалла, а на рис. 2а – объемная карта его люминесценции в диапазоне 424–512 нм. В спектре видны линия 450–475 нм (так называемая “синяя” линия) и широкая полоса от 500 нм с максимумом в диапазоне 530–560 нм и пологом спадом до  $\sim 700$  нм (так называемая “желто-зеленая” полоса). Отметим, что наблюдаемый спектр люминесценции характерен для ZnSe. При этом “синяя” линия (краевое излучение), наблюдаемая в диапазоне 450–475 нм,



**Рис. 1.** Изменение спектров люминесценции “синей линии” (а) и “желто-зеленой” полосы (б) исходного образца ZnSe : Fe в зависимости от глубины. Спектры 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 измерены на разных глубинах от поверхности образца (указаны в скобках).

объясняется излучением связанных экситонов, а “желто-зеленая” (500–700 нм) связывается с люминесценцией дефектных и дефектно-примесных комплексов [8–10]. Интенсивность люминесценции и форма этих полос зависят от расстояния от поверхности кристалла, с которой проводилось легирование. В зависимости от расстояния от поверхности можно выделить следующие области.

Область 1.1 толщиной ~ 10–15 мкм расположена непосредственно у поверхности кристалла. Она характеризуется малой интенсивностью и “синей” линии, и “желто-зеленой” полосы. Максимум интенсивности люминесценции “синей” линии находится при ~ 463 нм (рис. 1а кривая 1.1, рис. 2а), а “желто-зеленой” полосы (500–700 нм) при ~ 530 нм (рис. 1б кривая 1.1).

Область 1.2 шириной ~ 180 мкм, примыкающая к области 1.1, характеризуется увеличением интенсивности как “синей” линии, так и “желто-зеленой” полосы, причем максимум “синей” линии сдвигается к ~ 473 нм (рис. 1а кривая 1.2, рис. 2а). Максимум интенсивности “желто-зеленой” полосы смещается к ~ 540 нм (рис. 1б кривая 1.2). Интенсивность люминесценции “синей” линии достигает максимума на расстоянии ~ 170–180 мкм от поверхности кристалла, с которой шло легирование железом (рис. 1а, рис. 2а).

Область 1.3 шириной ~ 200 мкм, расположенная за областью 1.2, характеризуется спадом интенсивности люминесценции “синей” линии, ростом, выходом на максимум интенсивности люминесценции “желто-зеленой” полосы и смещением максимума ее интенсивности в область 560 нм (рис. 1а, 1б, кривые 1.3).

В области 1.4, расположенной за областью 1.3, шириной примерно 150 мкм (более глубокие об-

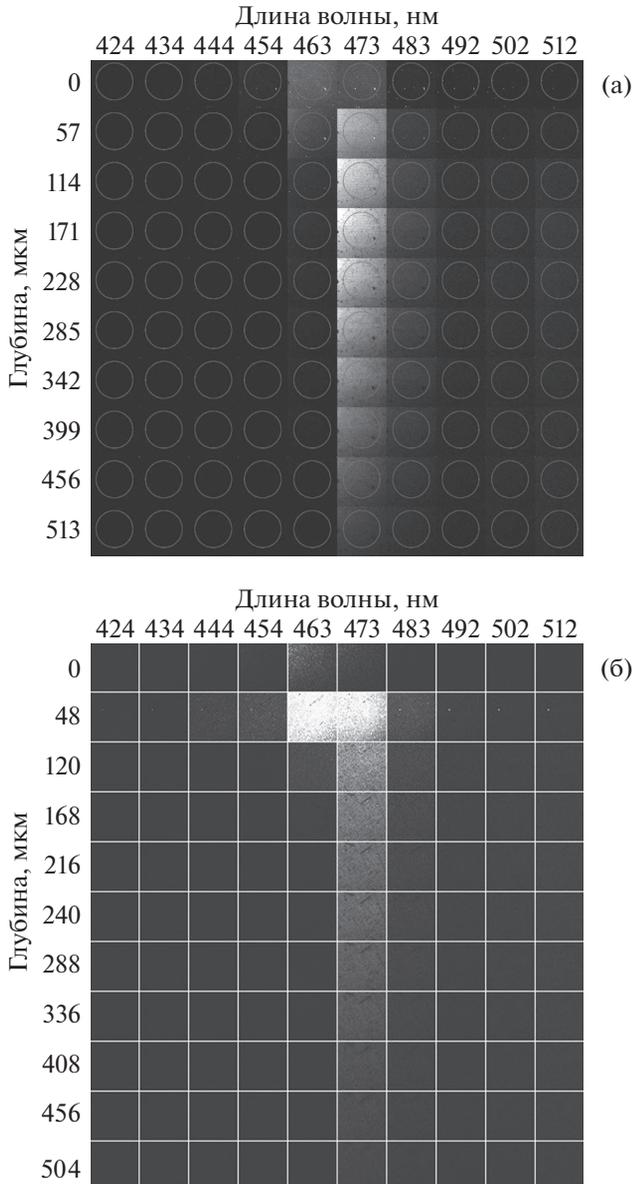
ласти в данной работе не исследовались), в которой продолжается спад интенсивности “синей” линии, и начинается уменьшение интенсивности люминесценции “желто-зеленой” полосы, имеет место смещение максимума ее интенсивности к 540–550 нм (рис. 1а, 1б кривые 1.4).

На рис. 2б, 3 приведены спектры люминесценции кристалла ZnSe : Fe после отжига в парах цинка. Видно, что спектры образцов ZnSe : Fe исходного и отожженного в парах цинка различаются мало. В отожженном ZnSe : Fe, так же как и в исходном, наблюдаются “синяя” линия и “желто-зеленая” полоса, но пространственное распределение их интенсивности люминесценции существенно отличается от пространственного распределения люминесценции в исходном кристалле. В отожженном образце можно выделить следующие области.

Область 1.1 шириной ~ 10–15 мкм, как и в исходном кристалле, характеризуется слабой интенсивностью как “синей” линии, так и “желто-зеленой” полосы. Максимумы интенсивности их люминесценции лежат при 463 и 535 нм соответственно (рис. 3а, б, кривые 1.1, рис. 2б).

Область 1.2 шириной ~ 200 мкм, как и в исходном кристалле, характеризуется медленным ростом интенсивности “желто-зеленой” полосы. Однако поведение “синей” линии качественно отличается: ее интенсивность резко растет на границе областей 1.1 и 1.2, а затем начинает медленно падать. Максимум интенсивности люминесценции “синей” линии смещается к ~ 473 нм. Максимум интенсивности люминесценции “желто-зеленой” полосы находится при ~ 540 нм (рис. 3а, 3б кривые 1.2, рис. 2б).

Область 1.3 занимает оставшуюся исследуемую часть кристалла. В этой области интенсив-



**Рис. 2.** 3D-карты люминесценции – наборы 2D-карт – исходного (а) и отожженного (б) образцов. По горизонтальной оси отложены длины волн в нм, по вертикальной – глубина от поверхности образца в мкм.

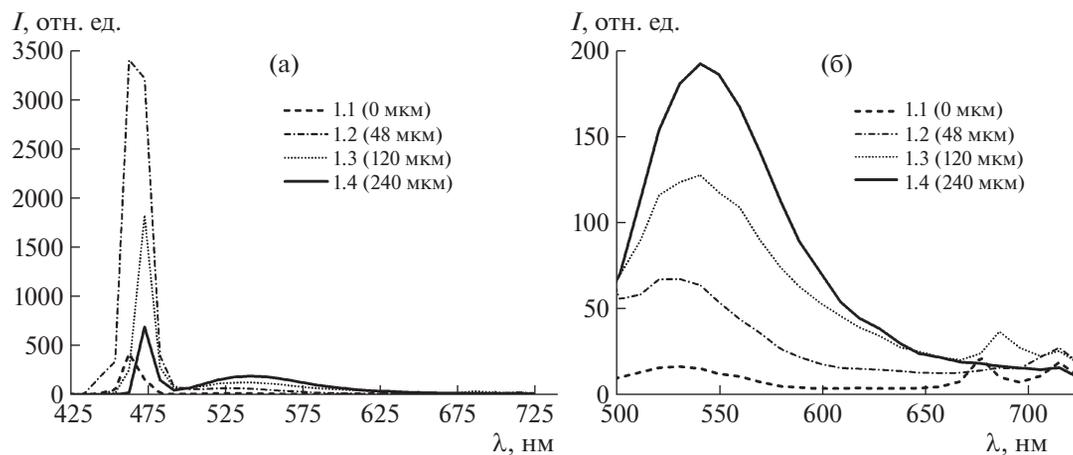
ность люминесценции “синей” линии продолжает падать. Несколько уменьшается интенсивность “желто-зеленой” полосы, максимум интенсивности остается при  $\sim 540$  нм (рис. 3а, 3б кривые 1.3).

На рис. 4а, 4б приведены 2D-карты люминесценции областей исходного и отожженного в цинке кристаллов на длине волн 473 нм (зоны 1.2), расположенных на глубине 114 и 96 мкм соответственно. В отожженном кристалле наблюдается большое количество объемных дефектов с размерами до нескольких микрометров, которые характеризуются низкой интенсивностью краевой

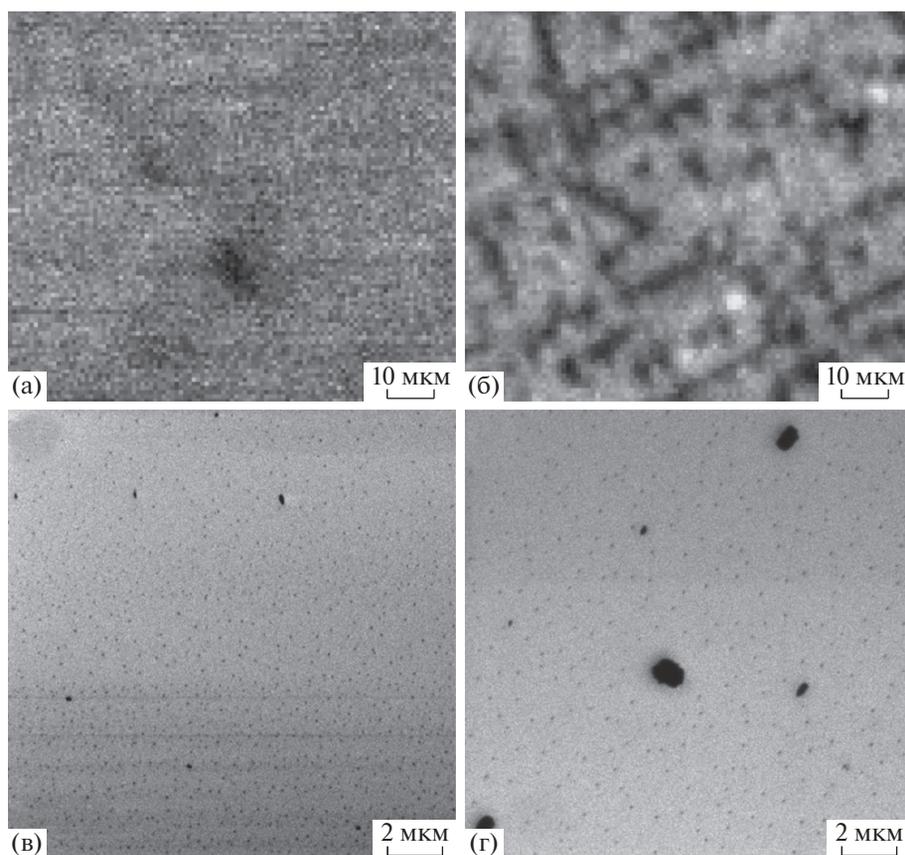
люминесценции. При этом интегральная интенсивность люминесценции в отожженном кристалле существенно выше, чем в нелегированном, совершенном и весьма чистом ZnSe. Как видно на рис. 4, похожие дефекты имеются и в исходном материале, но их плотность и размеры существенно меньше. Эти результаты согласуются с данными РЭМ-измерений сколов исходного и отожженного ZnSe : Fe (рис. 4в, 4г). РЭМ-измерения регистрируют объемные дефекты с несколько меньшими размерами. При этом термообработка приводит к увеличению концентрации крупномасштабных дефектов и более четкому формированию их границ. Некоторая разница в размерах и концентрации дефектов может быть связана с особенностями используемых методик: так, пространственное разрешение РЭМ – доли микрометров – существенно лучше, чем ДКЛМ. С другой стороны, чувствительность ДКЛМ к неоднородности свойств материала выше, чем РЭМ.

Результаты измерения активаторной КЛ исходного и отожженного в парах цинка кристалла ZnSe : Fe показали, что их спектры идентичны и совпадают со спектром люминесценции при оптической накачке и обусловлены излучательным переходом между уровнями внутрицентровых состояний  $^5T_2$  и  $^5E$  ионов железа  $Fe^{2+}$  [11]. При этом сигнал активаторной КЛ отожженного ZnSe : Fe в 1.5–1.6 раз больше сигнала исходного материала.

Исследования ZnSe : Fe как исходного, так и отожженного в парах цинка, выполненные с использованием методов ДКЛМ, КЛ, РЭМ и др., позволили оценить их дефектно-примесный состав, микроструктуру и взаимосвязь с КЛ. Результаты исследования люминесценции исходного кристалла ZnSe : Fe методом ДКЛМ характерны для этого класса материалов. Наблюдаются “синяя” линия (излучение связанных экситонов) и “желто-зеленая” полоса (излучение дефектных и примесно-дефектных комплексов) [8]. Быстрый спад интенсивности излучения с максимумом при  $\sim 463$  нм с увеличением глубины исследуемой области (расстояния от поверхности) связан с фундаментальным поглощением материала. Отметим, что поглощение краевого излучения с длиной волны  $\sim 473$  нм меньше, чем более коротковолнового, так что его интенсивность при исследовании областей более далеких от поверхности начинает доминировать. “Желто-зеленая” полоса наблюдалась ранее как в специально не легированных, так и в легированных железом кристаллах ZnSe. Она связывается с излучением дефектных и примесно-дефектных комплексов [8]. Слабая интенсивность люминесценции в приповерхностной области 1.1 интегрально связана с влиянием механической полировки поверхности, которая в полупроводниках приводит к возникновению дефектов-центров безызлуча-



**Рис. 3.** Изменение спектров люминесценции “синей линии” (а) и “желто-зеленой” полосы (б) отожженного образца ZnSe : Fe в зависимости от глубины. Спектры 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 измерены на разных глубинах от поверхности образца (указаны в скобках).



**Рис. 4.** 2D-распределение дефектов в исходном (а, в) и отожженном (б, г) ZnSe : Fe, определенное методами ДКЛМ и РЭМ; а, б – распределение интенсивности люминесценции на  $\lambda = 473$  нм на глубинах 114 и 96 мкм соответственно (ДКЛМ); в, г – РЭМ-изображения сколов исходного и отожженного образцов ZnSe : Fe.

тельной рекомбинации и спаду интенсивности люминесценции. Такая область наблюдалась ранее в кристаллах как нелегированного, так и легированного железом и хромом ZnSe [8–10].

Область 1.2 с малой интенсивностью “синей” линии и “желто-зеленой” полосы наблюдалась ранее в кристаллах ZnSe : Fe [8–10]. Эта зона высокой концентрации железа, превышающей  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Подавление люминесценции в “синем” и “желто-зеленом” диапазонах в области 1.2 кристаллов ZnSe : Fe исследовалось в [12–15] и связывается со взаимодействием атомов железа с дефектно-примесными центрами, определяющими люминесценцию в этих спектральных областях. Полученные в настоящей работе результаты исследования ZnSe : Fe методом ДКЛМ показали наличие локальных областей с низкой интенсивностью краевой люминесценции, в которых концентрация Fe превышает  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [8–11]. При этом падение интенсивности люминесценции в “синей” и “желто-зеленой” спектральных областях связано не только с подавлением центров, отвечающих за люминесценцию в этих диапазонах, но и с формированием в областях с высокой концентрацией Fe других типов дефектов, которые приводят к появлению излучения в диапазонах 560–630 и 650–720 нм.

Наблюдаемое пространственное распределение интенсивности люминесценции в исходном ZnSe : Fe согласуется с результатами [9]. Сдвиг максимума интенсивности люминесценции “желто-зеленой” полосы может быть связан с формированием “желтых” дефектов (комплексов).

Отжиг ZnSe : Fe в парах цинка качественно меняет картину – спектр экситонной люминесценции отожженного ZnSe : Fe становится практически идентичным спектру нелегированного ZnSe [9]. Можно полагать, что отжиг приводит либо к “залечиванию” дефектов, которые подавляют экситонную люминесценцию в ZnSe : Fe, либо к их захвату крупномасштабными дефектами, наблюдаемыми в области 1.2 отожженного кристалла. Возможно, эти процессы идут параллельно. В результате значительный объем кристалла становится структурно более совершенным, что приводит к усилению экситонной люминесценции в зоне кристалла ZnSe : Fe с высокой концентрацией железа. После отжига ZnSe : Fe в парах цинка значительные области кристалла, несмотря на появление и увеличение размеров макроскопических дефектов, становятся более совершенными, чем исходный ZnSe : Fe. В исходном образце ZnSe : Fe наряду с экситонной люминесценцией наблюдалась зеленая полоса [9]. После отжига в парах цинка в области с высокой концентрацией железа доминирует экситонная люминесценция.

Проведенные исследования показывают, что термообработка ZnSe : Fe приводит к улучшению структурного совершенства значительной части объема образца, что увеличивает вероятность взаимодействия горячих электронов с ионами железа. Следовательно, это должно приводить к увеличе-

нию интенсивности активаторной катодолюминесценции, что наблюдалось экспериментально.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность использования термообработок для создания лазерных элементов с электронным или электрическим возбуждением на основе диффузионно легированного ZnSe : Fe. При этом подбор режимов термообработки в парах Zn позволяет не только сохранить, но и улучшить интенсивность активаторной люминесценции материала.

Авторы выражают благодарность К.В. Чижу и М.С. Сторожевых за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, а также оборудования ЦКП “Технологический и диагностический центр для производства, исследования и аттестации микро- и наноструктур” Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mirov S., Fedorov V., Martyshkin D. et al.* // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2015. V. 21. № 1. P. 1601719.
2. *Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Kazantsev S.U. et al.* // Laser Phys. Lett. 2014. V. 11. № 8. P. 085001.
3. *Martyshkin D.V., Fedorov D.V., Mirov M. et al.* // CLEO: OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper SF1F.2. [http://doi.org/10.1364/CLEO\\_SI.2015.SF1F.2](http://doi.org/10.1364/CLEO_SI.2015.SF1F.2)
4. *Гавришук Е.М., Иконников В.Б., Казанцев С.Ю. и др.* // Квант. электроника. 2015. Т. 45. № 9. С. 823.
5. *Савин Д.В., Гавришук Е.М., Иконников В.Б. и др.* // Квант. электроника. 2015. Т. 45. № 1. С. 8.
6. *Korostelin Yu.V., Koslovsky V.I., Nasibov A.S. et al.* // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. № 3. P. 449.
7. *Калинушкин В.П., Уваров О.В.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 12. С. 119.
8. *Гавришук Е.М., Гладилин А.А., Данилов В.П. и др.* // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1180.
9. *Гладилин А.А., Ильичев Н.Н., Калинушкин В.П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 13. В печати.
10. *Gladilin A.A., Kalinushkin V.P., Uvarov O.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 690. P. 012003.
11. *Kulyuk L.L., Laiho R., Lashkul A.V. et al.* // Phys. B (Amsterdam, Neth.). 2010. V. 405. № 20. P. 4330.
12. *Surma M., Godlewski M., Surkova T.R.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 8319.
13. *Tabei M., Shionoya S., Ohmatsu H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. № 2. P. 240.
14. *Zakrewski A., Godlewski M.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 12. P. 8993.